для высшей школы

Г.М.Панченков, В.П.Лебедев

Химическая кинетика и катализ

ИЗДАНИЕ 3-е, ИСПРАВЛЕННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для студентов химических и химико-технологических специальностей высших учебных заведений

Москва
«ХИМИЯ»
1985

541
П 168
УДК 541.124(075.8)

Г. М. Панченков, В. П. Лебедев.

Химическая кинетика и катализ. Учебное пособие для вузов. — 3-е изд. испр. и доп. — М., Химия, 1985. 592 с., ил.

Книга является третьим изданием учебного пособия (2-е изд. — 1974 г.) по химической кинетике и катализу.

В книге рассмотрены формальная кинетика химических реакций, общие закономерности распада и образования молекул, основы теорий столкновений и переходного состояния, теория моно- и тримолекулярных реакций, кинетика реакций в растворах, теория цепных, фотохимических и гетерогенных реакций, элементы макрокинетики, кинетика химических реакций под действием излучений высокой энергии, современные теории гомогенных и гетерогенных каталитических реакций, кинетика ферментативных реакций, реакций образования высокомолекулярных соединений, плазмохимических реакций.

Учебное пособие предназначено для студентов химических факультетов университетов и химико-технологических вузов; будет полезно также для аспирантов, инженеров-химиков и научных работников, осваивающих методы химической кинетики и катализа.

592 с., 45 табл., 136 рис., 100 литературных ссылок.

Рецензент: акад. *Н. М. Эмануэль.*

П $\frac{1805000000-023}{050(01)-85}$ 23.85

© Издательство «Химия», 1985 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к 3-му изданию . . . 8

Глава I. Формальная кинетика . . . 9

Общие понятия . . . 9
§ 1. Скорость химической реакции . . . 9
§ 2. Обратимые и необратимые реакции . . . 11
§ 3. Порядок реакции . . . 11
Кинетика реакций в статических условиях . . . 13
§ 4. Необратимая реакция первого порядка . . . 13
§ 5. Необратимая реакция второго порядка . . . 17
§ 6. Необратимая реакция n-го порядка . . . 20
§ 7. Обратимая реакция первого порядка . . . 22
§ 8. Обратимая реакция второго порядка . . . 24
§ 9. Параллельные реакции . . . 26
§ 10. Последовательные реакции . . . 27
§ 11 Сложные химические реакции . . . 31
§ 12. Методы определения порядка реакции . . . 34
§ 13 Влияние температуры на скорость реакции . . . 37
§ 14 Тепловой взрыв . . . 41
Кинетика гомогенных химических реакций, протекающих в потоке . . . 44
§ 15 Режимы вытеснения и перемешивания . . . 44
§ 16. Общее уравнение динамики и скорости химической реакции, протекающей в потоке в режиме идеального вытеснения . . . 45
§ 17. Необратимая реакция первого порядка . . . 50
§ 18. Необратимая реакция второго порядка . . . 52
§ 19. Обратимая реакция первого порядка $A_1 \rightleftarrows A_2$ . . . 52
§ 20. Обратимая реакция второго порядка $A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C + D$ . . . 53
§ 21. Последовательная реакция в потоке . . . 53
§ 22 Расчет энергии активации химической реакции, протекающей в потоке в режиме идеального вытеснения . . . 56
§ 23 Время установления стационарного состояния в реакторе идеального вытеснения . . . 58
§ 24. Кинетика гомогенных химических реакций в режиме идеального перемешивания . . . 59

Глава II. Общие закономерности распада и образования молекул . . . 63

Некоторые вопросы теории . . . 63
§ 1. Элементарные химические процессы . . . 63
§ 2. Спектры молекул . . . 64
§ 3. Потенциальные кривые . . . 66
§ 4. Уравнение Шредингера для двухатомных молекул и его решение для ангармонических колебаний . . . 70
Диссоциация молекул под действием света (фотодиссоциация) . . . 75
§ 5. Принцип Франка — Кондона. Типы потенциальных кривых. Структура полосатых спектров . . . 75
§ 6 Определение энергии диссоциации из спектроскопических данных . . . 78
§ 7. Явление «предиссоциации» . . . 83
Обмен энергией при соударениях. Диссоциация и образование молекул . . . 89
§ 8. Обмен кинетической энергией при упругом ударе . . . 89
§ 9 Переход кинетической энергии поступательного движения в энергию электронного возбуждения . . . 90
§ 10 Ионизация молекул атомным и ионным ударом . . . 95
§ 11. Термическая диссоциация . . . 95

§ 12. Диссоциация молекул на поверхностях 98
§ 13. Свободные атомы и радикалы 99
§ 14. Образование молекул из атомов или радикалов 101

Глава III. Основы теории столкновений и бимолекулярные процессы . . 106

§ 1. Понятие об активных столкновениях 106
§ 2. Расчет константы скорости химической реакции по числу столкновений 109
§ 3. Энергия активации бимолекулярных реакций 111
§ 4. Стерический множитель 111
§ 5. Осложняющее действие гетерогенных процессов 115
§ 6. Реакции свободных атомов и радикалов 118
§ 7. Реакции в разреженных пламенах 129
§ 8. Реакции в диффузных пламенах 132
§ 9. О реакционной способности радикалов 133

Глава IV. Теория активированного комплекса (переходного состояния) . . 134

§ 1. Поверхность потенциальной энергии. Переходное состояние, путь и координата реакции 134
§ 2. Вывод основного уравнения теории активированного комплекса 138
§ 3. Свободная энергия (энергия Гельмгольца) активации 142
§ 4. Экспериментальная энергия активации 143
§ 5. Взаимодействие двух атомов. Сравнение теории столкновений с теорией активированного комплекса 145
§ 6. Неадиабатические процессы. Трансмиссионный коэффициент . . . 147

Глава V. Мономолекулярные и тримолекулярные реакции 149

§ 1. Мономолекулярные реакции в газовой фазе 149
§ 2. Ранние теории мономолекулярных реакций 152
§ 3. Истолкование мономолекулярных реакций на основании теории столкновений 152
§ 4. Энергия активации мономолекулярной реакции 155
§ 5. Теории Гиншельвуда, Касселя, Слетера 158
§ 6. Мономолекулярные реакции в теории активированного комплекса 159
§ 7. Тримолекулярные реакции в газовой фазе 161
§ 8. Тримолекулярные реакции в теории активированного комплекса 166

Глава VI. Реакции в растворах 170

§ 1. О применимости теории столкновений к реакциям в растворах 170
§ 2. Скорости химических реакций в растворах 172
§ 3. Применение теории активированного комплекса к реакциям в растворах. Уравнение Бренстеда — Бьеррума 177
§ 4. Влияние ионной силы раствора на скорость реакции. Солевые эффекты 180
§ 5. Реакция между ионами и между диполями 182
§ 6. Влияние давления на скорость реакции в растворе 186
§ 7. Эффекты заместителей в органических молекулах 188
§ 8. Гомолитические и гетеролитические реакции 193
§ 9. Нуклеофильные реакции 194
§ 10. Электрофильные реакции 197
§ 11. Радикальные реакции 199
§ 12. Реакции передачи электрона 201
§ 13. Сопряженные реакции 204

Глава VII. Цепные реакции 208

§ 1. Основные понятия и примеры цепных реакций 208
§ 2. Длина цепи и ветви 217

§ 3. Обрыв цепи 219
§ 4. Кинетика неразветвленных цепных реакций 221
§ 5. Термический крекинг углеводородов 224
§ 6. Разветвленные цепные реакции 230
§ 7. Кинетика разветвленных цепных реакций 235
§ 8. Теория трех пределов самовоспламенения 246

Глава VIII. Гетерогенные реакции *А. Я. Розовский* 253

§ 1. Основные понятия и определения 253
§ 2. Особенности гетерогенных реакций 256
Реакции в системе газ — жидкость 258
§ 3. Растворение газа в жидкости 258
§ 4. Реакция газа с жидкостью в открытой (по газу) системе . . 261
§ 5. Кинетика реакции газ — жидкость в барботажном реакторе с учетом распределения времен пребывания пузырьков в барботажном слое 263
Реакции с участием твердых веществ 267
§ 6. Кинетика образования ядер фазы твердого продукта 269
§ 7. Основное уравнение кинетики реакции на поверхности раздела твердых фаз 271
§ 8. Интегрирование основного уравнения кинетики реакции на поверхности раздела фаз 273
§ 9. Приближенные уравнения кинетики реакций с участием твердых веществ 276
§ 10. Определение удельных скоростей реакции на поверхности раздела фаз 278
§ 11. Учет перекрывания ядер в процессе роста 281
Реакция газа с поверхностью твердого тела 284
§ 12. Общие закономерности 284
§ 13. Кинетика реакций газа с поверхностью 286

Глава IX. Элементы диффузионной кинетики химических реакций 289
А. Я. Розовский

§ 1. Внешняя задача диффузионной кинетики 290
§ 2. Внутренняя задача диффузионной кинетики 293
§ 3. Макрокинетические области гетерогенно-каталитической реакции 297
§ 4. Диффузионное торможение в реакциях газа с твердым телом . 301
§ 5. Подходы к решению более сложных задач диффузионной кинетики 304

Глава X. Фотохимия 306

§ 1. Основные фотохимические законы 306
§ 2. Квантовый выход и классификация фотохимических процессов . . 307
§ 3. Различие кинетики фотохимических и темновых реакций . . . 313
§ 4. Процессы, протекающие при фотовозбуждении молекул . . . 316
§ 5. Полные и локальные скорости фотохимических реакций . . . 321
§ 6. Кинетика флуоресценции, фосфоресценции и интеркомбинационной конверсии 323
§ 7. Зависимость скорости фотохимических реакций от температуры 324

Глава XI. Химическое действие излучений большой энергии 325

§ 1. Общие понятия 325
§ 2. Источники излучения 326
§ 3. Отличие радиолиза от фотохимического процесса 327
§ 4. Первичные процессы 328
§ 5. Радиационно-химический и ионный выходы 330
§ 6. Количественные характеристики радиационно-химических превращений 333
§ 7. Вторичные процессы 338

§ 12. Диссоциация молекул на поверхностях 98
§ 13. Свободные атомы и радикалы 99
§ 14. Образование молекул из атомов или радикалов 101

Глава III. Основы теории столкновений и бимолекулярные процессы . . 106

§ 1. Понятие об активных столкновениях 106
§ 2. Расчет константы скорости химической реакции по числу столкновений 109
§ 3. Энергия активации бимолекулярных реакций 111
§ 4. Стерический множитель 111
§ 5. Осложняющее действие гетерогенных процессов 115
§ 6. Реакции свободных атомов и радикалов 118
§ 7. Реакции в разреженных пламенах 129
§ 8. Реакции в диффузных пламенах 132
§ 9. О реакционной способности радикалов 133

Глава IV. Теория активированного комплекса (переходного состояния) . . 134

§ 1. Поверхность потенциальной энергии. Переходное состояние, путь и координата реакции 134
§ 2. Вывод основного уравнения теории активированного комплекса 138
§ 3. Свободная энергия (энергия Гельмгольца) активации 142
§ 4. Экспериментальная энергия активации 143
§ 5. Взаимодействие двух атомов. Сравнение теории столкновений с теорией активированного комплекса 145
§ 6. Неадиабатические процессы. Трансмиссионный коэффициент . . . 147

Глава V. Мономолекулярные и тримолекулярные реакции 149

§ 1. Мономолекулярные реакции в газовой фазе 149
§ 2. Ранние теории мономолекулярных реакций 152
§ 3. Истолкование мономолекулярных реакций на основании теории столкновений 152
§ 4. Энергия активации мономолекулярной реакции 155
§ 5. Теории Гиншельвуда, Касселя, Слетера 156
§ 6. Мономолекулярные реакции в теории активированного комплекса 159
§ 7. Тримолекулярные реакции в газовой фазе 161
§ 8. Тримолекулярные реакции в теории активированного комплекса 166

Глава VI. Реакции в растворах 170

§ 1. О применимости теории столкновений к реакциям в растворах 170
§ 2. Скорости химических реакций в растворах 172
§ 3. Применение теории активированного комплекса к реакциям в растворах. Уравнение Бренстеда — Бьеррума 177
§ 4. Влияние ионной силы раствора на скорость реакции. Солевые эффекты 180
§ 5. Реакция между ионами и между диполями 182
§ 6. Влияние давления на скорость реакции в растворе 186
§ 7. Эффекты заместителей в органических молекулах 188
§ 8. Гомолитические и гетеролитические реакции 193
§ 9. Нуклеофильные реакции 194
§ 10. Электрофильные реакции 197
§ 11. Радикальные реакции 199
§ 12. Реакции передачи электрона 201
§ 13. Сопряженные реакции 204

Глава VII. Цепные реакции 208

§ 1. Основные понятия и примеры цепных реакций 208
§ 2. Длина цепи и ветви 217

§ 3. Обрыв цепи 219
§ 4. Кинетика неразветвленных цепных реакций 221
§ 5. Термический крекинг углеводородов 224
§ 6. Разветвленные цепные реакции 230
§ 7. Кинетика разветвленных цепных реакций 235
§ 8. Теория трех пределов самовоспламенения 246

Глава VIII. Гетерогенные реакции *А. Я. Розовский* 253

§ 1. Основные понятия и определения 253
§ 2. Особенности гетерогенных реакций 256
Реакции в системе газ — жидкость 258
§ 3. Растворение газа в жидкости 258
§ 4. Реакция газа с жидкостью в открытой (по газу) системе . . 261
§ 5. Кинетика реакции газ — жидкость в барботажном реакторе с учетом распределения времен пребывания пузырьков в барботажном слое 263
Реакции с участием твердых веществ 267
§ 6. Кинетика образования ядер фазы твердого продукта 269
§ 7. Основное уравнение кинетики реакции на поверхности раздела твердых фаз 271
§ 8. Интегрирование основного уравнения кинетики реакции на поверхности раздела фаз 273
§ 9. Приближенные уравнения кинетики реакций с участием твердых веществ 276
§ 10. Определение удельных скоростей реакции на поверхности раздела фаз 278
§ 11. Учет перекрывания ядер в процессе роста 281
Реакция газа с поверхностью твердого тела 284
§ 12. Общие закономерности 284
§ 13. Кинетика реакций газа с поверхностью 286

Глава IX. Элементы диффузионной кинетики химических реакций 289
А. Я. Розовский

§ 1. Внешняя задача диффузионной кинетики 290
§ 2. Внутренняя задача диффузионной кинетики 293
§ 3. Макрокинетические области гетерогенно-каталитической реакции 297
§ 4. Диффузионное торможение в реакциях газа с твердым телом . . 301
§ 5. Подходы к решению более сложных задач диффузионной кинетики 304

Глава X. Фотохимия 306

§ 1. Основные фотохимические законы 306
§ 2. Квантовый выход и классификация фотохимических процессов . . 307
§ 3. Различие кинетики фотохимических и темновых реакций . . . 313
§ 4. Процессы, протекающие при фотовозбуждении молекул 316
§ 5. Полные и локальные скорости фотохимических реакций 321
§ 6. Кинетика флуоресценции, фосфоресценции и интеркомбинационной конверсии 323
§ 7. Зависимость скорости фотохимических реакций от температуры 324

Глава XI. Химическое действие излучений большой энергии 325

§ 1. Общие понятия 325
§ 2. Источники излучения 326
§ 3. Отличие радиолиза от фотохимического процесса 327
§ 4. Первичные процессы 328
§ 5. Радиационно-химический и ионный выходы 330
§ 6. Количественные характеристики радиационно-химических превращений 333
§ 7. Вторичные процессы 338

§ 8. Поведение веществ в разных агрегатных состояниях под действием излучений . . . 340
§ 9. *Сольватированный электрон* . . . 343
§ 10. Радиолиз воды . . . 342
§ 11. Радиолиз водных растворов . . . 346
§ 12. Кинетика радиолиза растворов . . . 347
§ 13. Химические реакции атомов, получающихся при ядерных превращениях . . . 349

Глава XII. Плазмохимия *А. И. Максимов* . . . 353

§ 1. Основные понятия . . . 353
§ 2. Особенности плазмохимических реакций . . . 353
§ 3. Уравнение Паули . . . 355
§ 4. Константа скорости суммарного процесса и уровневые константы скорости . . . 356
§ 5. Два типа плазмохимических реакций . . . 358
§ 6. Образование химически активных частиц в плазме . . . 358
§ 7. Некоторые реакции химически активных частиц . . . 365
§ 8. О механизме и кинетике плазмохимических процессов . . . 369
§ 9. Методы получения и исследования неравновесной плазмы . . . 371

Глава XIII. Каталитические реакции . . . 372

§ 1. Общие сведения о катализе . . . 377
Гомогенные каталитические реакции . . . 374
§ 2. Промежуточные стадии в гомогенном катализе . . . 374
§ 3. Общая схема расчета кинетики гомогенных каталитических реакций 377
§ 4. Распад пероксида водорода . . . 378
§ 5. Катализ кислотами и основаниями . . . 387
§ 6. Электрофильный и нуклеофильный катализы . . . 407
§ 7. *Катализ комплексными соединениями переходных металлов* . . . 410
Гетерогенные каталитические реакции . . . 415
§ 8. Основные характерные черты гетерогенных каталитических процессов . . . 415
§ 9. Активационный процесс в гетерогенных реакциях . . . 418
§ 10. Активированная адсорбция . . . 421
Кинетика гетерогенных каталитических реакций в статических условиях и потоке . . . 422
§ 11. Кинетика процессов, в которых реагирует одно вещество и продукты реакции не тормозят процесс . . . 422
§ 12. Кинетика процессов, в которых реагирует одно вещество и продукты реакции тормозят процесс . . . 426
§ 13. Истинная и кажущаяся энергии активации гетерогенных химических реакций . . . 429
§ 14. *Кинетика гетерогенных каталитических реакций в потоке* . . . 431

Глава XIV. Теория активных центров в гетерогенном катализе . . . 441

§ 1. Отравление катализатора . . . 441
§ 2. Роль поверхности и пористость катализатора . . . 444
§ 3. Теория активных центров Тейлора . . . 448
§ 4. Связь между энергией активации и предэкспоненциальным множителем . . . 449
Адсорбционно-каталитические явления на неоднородных поверхностях 451
§ 5. Недостаточность модели однородной поверхности в катализе и адсорбции . . . 451
§ 6. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях . . . 452
§ 7. Взаимодействие молекул в адсорбционном слое . . . 460
§ 8. *Роль дефектов кристаллов в катализе* . . . 465
Мультиплетная теория катализа . . . 470
§ 9. Принцип геометрического соответствия . . . 470

§ 10. Энергетический фактор в гетерогенном катализе . . . 475
Теория активных ансамблей . . . 478
§ 11. Физические основы теории активных ансамблей . . . 478
§ 12. Основное уравнение теории активных ансамблей . . . 481
§ 13. Активные центры каталитических процессов . . . 487
Электронные представления в гетерогенном катализе . . . 488
§ 14. Строение электронных оболочек и каталитические свойства переходных металлов . . . 489
§ 15. Магнитные и каталитические свойства переходных металлов . . . 491
§ 16. Работа выхода электрона и каталитические свойства переходных металлов и полупроводников . . . 491
§ 17. Образование промежуточных соединений адсорбционного типа на поверхности переходных металлов . . . 492
§ 18. Электронный механизм хемосорбции на полупроводниках . . . 496
§ 19. Электронный механизм гетерогенных реакций на полупроводниках 501
§ 20. Место электронных представлений в теории гетерогенного катализа 503

Глава XV. Кинетика ферментативного катализа . . . 504

§ 1. Ферменты . . . 504
§ 2. Кинетика ферментативных реакций . . . 511
§ 3. Ингибирование ферментативных реакций . . . 519

Глава XVI. Кинетика реакций образования высокомолекулярных соединений 525

§ 1. Радикальная полимеризация . . . 526
§ 2. Сополимеризация . . . 534
§ 3. Ионная полимеризация . . . 540
§ 4. Ионно-координационная полимеризация . . . 546
§ 5. Ступенчатая полимеризация . . . 549
§ 6. Полимеризация с раскрытием циклов . . . 550
§ 7. Поликонденсация . . . 553

Глава XVII. Применение меченых атомов в химической кинетике . . . 557

§ 1. Установление места разрыва связей в молекуле . . . 558
§ 2. Реакции изотопного обмена . . . 560
§ 3. Исследование кинетики химических процессов с помощью меченых атомов . . . 564
§ 4. Изотопные кинетические эффекты . . . 568
§ 5. Исследование поверхностей твердых тел и гетерогенных реакций 576

Литература . . . 578
Предметный указатель . . . 582

ПРЕДИСЛОВИЕ К 3-МУ ИЗДАНИЮ

Оба предыдущих издания этой книги (первое вышло в 1961 г., второе — в 1974 г.) давно уже разошлись и стали библиографической редкостью. Однако решение о новом, 3-ем издании учебника оказалось нелегким, потому что материал книги требовал пересмотра и дополнений в соответствии с современным состоянием химической кинетики и катализа, а вся работа по переизданию должна была осуществляться, к сожалению, уже после смерти авторов книги.

Выполняя завещание отца, труд по подготовке третьего издания книги взял на себя сын покойного профессора Г. М. Панченкова, канд. хим. наук И. Г. Панченков.

В связи с тем, что со времени последнего издания учебника прошло более десяти лет, было признано целесообразным дополнить его тремя новыми главами, специально написанными для 3-го издания доктором хим. наук А. Я. Розовским (глава VIII «Гетерогенные реакции» и глава IX «Элементы диффузионной кинетики химических реакций») и доктором хим. наук А. И. Максимовым (глава XII «Плазмохимия»).

Как и в предыдущих изданиях, основной задачей учебного пособия осталась выработка у читателя стремления к самостоятельному дальнейшему изучению одной из важнейших областей современного естествознания.

Пользуюсь случаем выразить признательность авторам новых глав, рецензентам и сотрудникам издательства за бережное и внимательное отношение к труду моего покойного отца и ту постоянную помощь, которую я непрерывно ощущал и которой широко пользовался при подготовке к печати этого издания книги.

Канд. хим. наук И. Г. Панченков

ГЛАВА I

ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА

ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

Химическая кинетика — раздел физической химии, посвященный закономерностям протекания процессов во времени.

Раздел химической кинетики, в котором рассматривается метод нахождения на основании основного постулата химической кинетики зависимости скорости химических реакций от концентраций реагирующих веществ, получил название *формальной кинетики.*

§ 1. Скорость химической реакции

Пусть протекает химическая реакция, уравнение которой в общем виде можно записать следующим образом:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_k A_k \longrightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots \nu_k' A_k' \qquad (1)$$

где ν_i и ν_i' — стехиометрические коэффициенты исходных и конечных веществ; A_i и A_i' — исходные и конечные вещества.

Скоростью химической реакции называется количество молекул данного вида, реагирующих в единицу времени.

Скорости различных реакций можно сравнить, если относить скорость реакции к единице объема. Поэтому скорость реакции определяют числом молекул или молей данного вещества, реагирующих в единицу времени в единице объема.

Для определения скорости химической реакции достаточно знать изменение во времени количества только одного из веществ — участников реакции (исходного или конечного), так как изменения количества всех остальных веществ можно найти на основании стехиометрии из уравнения реакции (1).

Еще в самом начале исследований по химической кинетике было сделано физически очевидное предположение, что реагируют только те молекулы, которые сталкиваются. Как известно, число столкновений прямо пропорционально числу молекул, поэтому скорость реакции должна быть пропорциональна концентрации реагирующих веществ, т. е. в общем случае

$$w = k_1 c_{A_1}^{n_1} c_{A_2}^{n_2} \ldots c_{A_k}^{n_k} \qquad (2)$$

где w — скорость химической реакции; k_1 — константа скорости химической реакции; c_{A_i} — концентрации реагирующих веществ; n_i — порядок реакции по веществу A_i (см. § 3).

Полученное выражение иногда называют *основным постулатом химической кинетики.*

Физический смысл k_1 можно найти, если принять, что все концентрации равны единице, т. е. $c_{A_1} = c_{A_2} = \ldots = c_{A_k} = 1$.

При этом условии

$$w = k_1 \qquad (3)$$

Таким образом, *константа скорости* химической реакции есть скорость этой реакции при условии, что концентрации реагирующих веществ постоянны и равны единице.

Из выражения (2) следует, что скорость реакции является функцией времени, так как с течением времени изменяются концентрации реагирующих веществ. Поэтому можно ввести понятие средней скорости $\bar{w}$, которая рассчитывается как средняя величина для заданного интервала времени:

$$\bar{w} = \left(n'_{A_i} - n''_{A_i}\right)/V(t'' - t') \qquad (4)$$

где n'_{A_i} и n''_{A_i} — число молей одного из исходных веществ A_i в начальный t' и конечный t'' моменты времени; V — объем рассматриваемой системы.

Если $t'' - t'$ будет стремиться к нулю, получим истинную скорость w, которая является скоростью химической реакции в данный момент времени

$$w = -\frac{1}{V}\frac{dn_{A_i}}{dt} \qquad (5)$$

Если рассматриваемый объем постоянен, то его можно ввести под знак дифференциала, тогда*

$$w = -\left(\partial c_{A_i}/dt\right)_V \qquad (6)$$

Уравнением (6) удобно пользоваться, когда рассматривают реакции в растворах, так как изменением объема раствора в результате реакции можно пренебречь.

Из уравнения (1) видно, что

$$dn_{A_i} = \nu_i/\nu_1 \; dn_{A_1} \quad \text{или} \quad dn_{A_1}/\nu_1 = dn_{A_i}/\nu_i \qquad (7)$$

Поэтому, если правую и левую части уравнения (5) поделить на ν_i, то получится, что скорость реакции, рассчитанная на единицу стехиометрического коэффициента, не зависит от того, по какому веществу ее определяют:

$$-\frac{1}{\nu_1 V}\frac{dn_{A_1}}{dt} = -\frac{1}{\nu_2 V}\frac{dn_{A_2}}{dt} = \ldots = \frac{1}{\nu'_1 V}\frac{dn_{A'_1}}{dt} = \frac{1}{\nu'_2 V}\frac{dn_{A'_2}}{dt} = \ldots \qquad (8)$$

---

* Согласно определению мольно-объемная концентрация $c = n/v$, поэтому $dc/dt = (1/v)dn/dt - (n/v^2)dv/dt$ (а), а так как $c = f(n, v)$, то $dc/dt = (\partial c/\partial t)_v + (\partial c/\partial t)_n$ (б). Сопоставляя (а) с (б), находим, что $(\partial c/\partial t)_v = (1/v)dn/dt$ (в). Сравнивая выражение (в) с определением скорости химической реакции (5), получаем, что $w = -(\partial c/\partial t)_v$. Как видно из (а), только при $v = \text{const}$ $(\partial c/\partial t)_v = dc/dt$. В общем случае $w \neq dc/dt$, поэтому в книге везде, где при определении скорости реакции используется мольно-объемная концентрация, скорость записывается в виде частной производной от концентрации по времени при постоянном объеме; она обозначена $\partial c/\partial t$.

В общем виде (если о скорости реакции судить по количеству одного из исчезающих веществ) можно записать:

$$w_{\nu_i} = -\frac{1}{\nu_i V}\frac{dn_{A_i}}{dt}$$

где

$$w_{\nu_i} = w/\nu_i$$

§ 2. Обратимые и необратимые реакции

Обратимыми в химической кинетике называют такие реакции, которые одновременно и независимо протекают в двух направлениях — прямом и обратном, но с различными скоростями. Для обратимых реакций характерно, что через некоторое время после их начала скорости прямой и обратной реакций становятся равными и наступает состояние химического равновесия.

Все химические реакции обратимы, но при определенных условиях некоторые из них могут протекать только в одном направлении практически до полного исчезновения исходных продуктов. Такие реакции называют *необратимыми*. Обычно необратимыми бывают реакции, в которых хотя бы один продукт реакции выводится из сферы реакции (в случае реакции в растворах — выпадает в осадок или выделяется в виде газа), или реакции, которые сопровождаются большим положительным тепловым эффектом. В случае ионных процессов реакция является практически необратимой, если в результате нее образуется очень малорастворимое или малодиссоциированное вещество.

Рассмотренное здесь понятие обратимости реакции не совпадает с понятием термодинамической обратимости. Обратимая в кинетическом смысле реакция в термодинамическом смысле может протекать необратимо. Для того чтобы реакцию можно было назвать обратимой в термодинамическом смысле, скорость прямого процесса должна бесконечно мало отличаться от скорости обратного процесса и, следовательно, процесс в целом должен протекать бесконечно медленно.

§ 3. Порядок реакции

Химические реакции редко протекают в одну стадию, как их принято записывать в учебниках химии. В обычной одностадийной записи уравнений химических реакций указывается только начальное и конечное состояния системы, что является по существу символическим выражением материального баланса (закона сохранения вещества). В действительности реакция обычно идет через ряд промежуточных стадий, причем скорость реакции определяется скоростью наиболее медленной стадии.

В тех случаях, когда реакция протекает в одну стадию (такая реакция называется *элементарным химическим процессом*), порядок реакции n_i по данному веществу i [степень, в которой кон-

центрация данного вещества входит в выражение основного постулата химической кинетики (2)] совпадает со стехиометрическим коэффициентом данного вещества в химическом уравнении, т. е. $n_i = \nu_i$.

Общий порядок элементарной реакции равен сумме стехиометрических коэффициентов веществ, вступающих в реакцию, или, другими словами, числу молекул, участвующих в реакции, и называется *молекулярностью*. Если превращение испытывает одна молекула, то реакция называется мономолекулярной, если в элементарном процессе участвуют две молекулы — бимолекулярной и т. д. Так как вероятность одновременного столкновения большого числа частиц мала, молекулярность одностадийного процесса не превышает трех.

Порядок реакции $n_i = \nu_i$ для всех реакций, которые протекают бесконечно медленно, т. е. тогда, когда система из начального состояния переходит в конечное квазистатическим процессом * или когда она находится в состоянии, бесконечно близком к состоянию химического равновесия.

Вдали от равновесия химическая реакция идет через набор промежуточных элементарных реакций, который в заданных условиях обеспечивает наибольшую скорость протекания реакции или, иначе говоря, наибольшую вероятность достижения конечного состояния. Для таких реакций обычно $n_i \neq \nu_i$ и, следовательно, общий порядок $n \neq \sum \nu_i$. Например, распад пероксида водорода согласно уравнению

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$$

должен был бы протекать как реакция второго порядка, на самом же деле порядок этой реакции изменяется в зависимости от условий ее проведения и может быть первым или дробным. Последнее, таким образом, указывает на то, что реакция протекает через различные промежуточные стадии. Только в том случае, когда реакция протекает бесконечно медленно, т. е. как термодинамический квазиравновесный процесс, она может идти и по маловероятному пути, т. е. непосредственному превращению в одну стадию.

Как мы уже видели, сумма показателей степеней, в которых входят концентрации всех реагирующих веществ в выражение (2), определяет общий порядок реакции. Однако, если химический процесс протекает через ряд промежуточных стадий, выражение (2) является удобной, но формальной записью уравнения скорости химического процесса. При этом порядок реакции может быть как целым, так и дробным. К дробным порядкам при расчете скорости приводит, как мы увидим ниже, применение принципа стационарности Боденштейна.

Уравнение (2) отражает существо протекающих процессов только в случае одностадийных реакций. Совпадение порядков сложной реакции по каждому веществу со стехиометрическими коэффициентами возможно, но не всегда отвечает истинному механизму ее протекания.

* Это понятие используют в химической термодинамике при выводе изотермы химической реакции.

Несмотря на сказанное, выражение (2) позволяет найти уравнения, определяющие скорости расходования исходных веществ или накопления конечных продуктов для многих реакций (не только одностадийных, но и сложных) и находящиеся в хорошем согласии с опытом.

Так как стадии, через которые протекают реакции, в большинстве случаев неизвестны, предвидеть порядки реакции по каждому веществу невозможно; их следует определять специальными методами, которые будут рассмотрены ниже.

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ *

§ 4. Необратимая реакция первого порядка

Примером необратимых реакций первого порядка могут являться реакции разложения азометана

$$CH_3N_2CH_3 \longrightarrow C_2H_6 + N_2$$

разложения оксида азота (V)

$$2N_2O_5 \longrightarrow O_2 + 2N_2O_4$$

разложения диметилового эфира

$$CH_3OCH_3 \longrightarrow CH_4 + H_2 + CO$$

и другие.

В общем виде уравнение мономолекулярной необратимой реакции можно записать следующим образом:

$$A \longrightarrow \nu_1 B + \nu_2 C + \nu_3 D + \ldots$$

При мономолекулярных процессах исходные молекулы превращаются независимо от остальных, т. е. превращение молекул A зависит только от их внутреннего состояния. Такой процесс превращения называется *спонтанным*. Число молей, превращающихся в промежуток времени между t и $t + dt$, должно быть пропорционально промежутку времени dt и числу молей $a - x$, оставшихся непревращенными к моменту t, независимо от объема, в котором они находятся (a — число исходных молей; x — число молей исходного вещества A, превратившихся к моменту времени t):

$$-d(a - x) = k(a - x)\,dx$$

или

$$dx/dt = k(a - x) \tag{10}$$

Уравнение (10) и будет дифференциальным уравнением скорости необратимой реакции первого порядка.

* Статическими условиями проведения реакции будем называть такие, при которых отсутствует принудительный поток реагирующих веществ в заданных направлениях.

С формальной точки зрения выражение (10) может быть получено и непосредственно из основного постулата химической кинетики (2), так как можно написать, что

$$-\frac{d(a-x)}{V\,dt}=k\,\frac{a-x}{V}$$

Легко увидеть, что после сокращения V и дифференцирования получается выражение (10).

Уравнение (10) относится к разряду обыкновенных дифференциальных уравнений, которые решаются путем разделения переменных. Умножая правую и левую части на $dt/(a-x)$, получаем

$$dx/(a-x)=k\,dt$$

После интегрирования выражение приводится к виду

$$-\ln(a-x)=kt+C \qquad (11)$$

Константу интегрирования C можно найти из начальных условий: когда $t=0$, то $x=0$. Подставляя эти значения в равенство (11), *находим:*

$$-\ln a=C \qquad (12)$$

Подставляя (12) в (11) и решая относительно k, получаем

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x} \qquad (13)$$

Из выражения (13) вытекает, что k имеет размерность T^{-1}. Следовательно, константа скорости мономолекулярной реакции будет выражаться в $с^{-1}$ ($мин^{-1}$ или $ч^{-1}$).

В *табл. 1 приведены данные о кинетике разложения* гексафенилэтана, растворенного в хлороформе (с образованием трифенилметила) при 0 °С. Следует отметить, что константы скорости рассчитаны тремя возможными способами с использованием как средних значений концентрации, так и значений концентрации в данный момент времени.

Разделив числитель и знаменатель дроби, стоящей под знаком логарифма, на объем (при условии, что он постоянен), выражение (13) можно переписать в виде

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{c_0}{c}$$

где c_0 — исходная концентрация реагирующего вещества; c — его концентрация к моменту времени t.

Это выражение использовано при расчете константы скорости реакции разложения гексафенилэтана, значения которой приведены в графе шестой табл. 1. В пятой графе этой таблицы представлены значения k, рассчитанные с использованием концентраций c_m и c_n, соответствующих двум крайним значениям временного интервала Δt. В четвертой графе значения константы скорости вычислены из уравнения скорости мономолекулярной реакции с использованем конечных разностей вместо дифференциалов, т. е.

$$-\Delta c/\Delta t=kc_{ср}$$

Таблица 1. Данные о кинетике разложения гексафенилэтана, растворенного в хлороформе, с образованием трифенилметильного радикала $Ph_3CCPh_3 \longrightarrow 2Ph_3C\cdot$

t, мин	c	$-\frac{\Delta c}{\Delta t}\cdot 10$	$k\cdot 10$, $мин^{-1}$		
			$-\frac{\Delta c}{\Delta t}\cdot\frac{1}{c_{ср}}\cdot 10$	$\frac{1}{\Delta t}\ln\frac{c_m}{c_n}\cdot 10$	$\frac{1}{t}\ln\frac{c_0}{c}\cdot 10$
0,00	1,000				
		2,00	2,03	2,03	
0,15	0,970				2,03
		2,07	2,17	2,16	
0,29	0,941				2,09
		2,07	2,24	2,24	
0,43	0,912				2,13
		1,81	2,02	2,02	
0,59	0,883				2,11
		1,81	2,08	2,08	
0,75	0,854				2,10
		2,00	2,38	2,38	
0,90	0,824				2,15
2,70	0,559				2,15
		1,45	2,66	2,66	
2,90	0,530				2,19
		1,00	1,94	1,94	
3,20	0,500				2,16
		1,00	2,04	2,03	
3,49	0,471				2,15
		1,00	2,19	2,19	
3,78	0,442				2,16
5,22	0,324				2,16
		0,67	2,16	2,16	
5,67	0,294				2,16
		0,65	2,30	2,31	
6,12	0,265				2,16
		0,53	2,10	2,11	
6,69	0,235				2,17
		0,53	2,40	2,39	
7,24	0,206				2,18
8,68	0,147				2,20
		0,28	2,13	2,09	
9,73	0,118				2,19
		0,26	2,50	2,45	
10,88	0,088				2,23
		0,16	2,24	2,25	
12,65	0,059				2,24
		0,13	2,86	3,00	
14,90	0,030				2,35

Потенцируя выражение (13), получаем

$$a/(a-x)=e^{kt} \tag{14}$$

откуда находим

$$a-x=ae^{-kt} \tag{15}$$

и

$$x=a\left(1-e^{-kt}\right) \tag{16}$$

Выражение (15) дает возможность определить количество вещества А, оставшееся неизменным к моменту времени t, а (16) — количество вещества В, образовавшееся к моменту времени t. Из этих уравнений видно, что как убыль вещества А, так и увеличение вещества В протекают по экспоненциальному закону. При этом из уравнения (15) вытекает, что когда $t=0$, $a-x=a$, а когда $t=\infty$, $a-x=0$; из уравнения (16) следует, что при $t=0$ $x=0$, а при $t=\infty$ $x=a$.

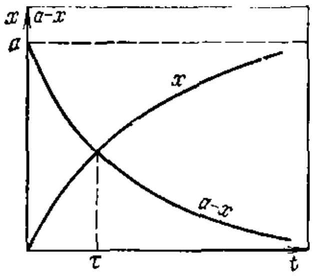
На рис. 1 эти зависимости изображены графически. Полное исчезновение исходного вещества будет наблюдаться только через бесконечно большой промежуток времени. Практически реакцию считают закончившейся, когда аналитическим путем нельзя обнаружить исходных веществ. Очевидно, что результат будет зависеть от чувствительности применяемого аналитического метода.

На рис. 2 приведены экспериментальные данные по термическому разложение оксида азота (V):

$$2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2+O_2$$
$$\Updownarrow$$
$$2N_2O_4$$

Количество нераспавшегося пентаоксида азота рассчитано по уравнению $a-x=a\exp(-kt)$; $k=0{,}0310$ мин$^{-1}$. Количество образовавшегося вещества получено по уравнению $x=a[1-\exp(-kt)]$; $P_0=46$ кПа, $T=45\,°C$.

Как видно, зависимости аналогичны изображенным на рис. 1. На обоих рисунках τ обозначает время, соответствующее точке пересечения кривых. В точке пересечения корни уравнений (15) и (16) будут равны, следовательно:



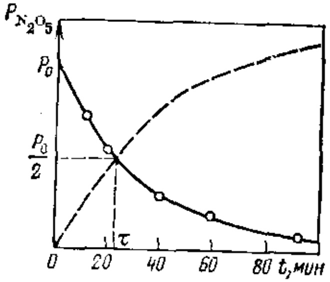


Рис. 1. Теоретическая зависимость количества оставшегося вещества А и образовавшегося вещества В от времени для реакции первого порядка.

Рис. 2. Кинетические кривые термического разложения пентаоксида азота (точки — экспериментальные, по данным Даниэльса и Джонсона; $p_0=46$ кПа).

$$a-x=x \tag{17}$$

Отсюда $x=a/2$, т. е. к моменту τ прореагирует половина исходного вещества, поэтому время τ называется *временем полураспада*. На основании равенства (17) из выражений (15) и (16) вытекает, что

$$ae^{-k\tau}=a\left(1-e^{-k\tau}\right)$$

или

$$2e^{-k\tau}=1$$

откуда

$$e^{k\tau}=2 \quad \text{и} \quad \tau=\ln 2/k \tag{18}$$

Таким образом, время полураспада не зависит от количества исходного вещества. Это понятно, так как в случае мономолекулярных процессов превращение молекул является спонтанным (не зависящим от присутствия остальных).

Обратная величина константы скорости мономолекулярной реакции имеет физический смысл *средней продолжительности жизни* отдельной молекулы. Действительно, среднюю продолжительность жизни отдельной молекулы можно найти, пользуясь определением средней величины:

$$\bar{\tau}=\int_0^\infty t\,dN/N_0 \tag{19}$$

где t — время жизни отдельной молекулы, т. е. время, протекающее от начального момента, произвольно взятого для всей массы, до распада выбранной молекулы; N_0 — общее число молекул.

Но

$$dN=kN\,dt \tag{20}$$

и

$$N=N_0e^{-kt} \tag{21}$$

поэтому

$$dN=kN_0e^{-kt}dt \tag{22}$$

Подставляя (22) в (19) и интегрируя по частям, а также принимая $t=u$ и $e^{-kt}dt=dv$, получим

$$\bar{\tau}=k\int_0^\infty te^{-kt}\,dt=k\left[-t\,\frac{1}{k}\,e^{-kt}\right]_0^\infty-k\int_0^\infty\frac{1}{k}e^{-kt}\,dt=-\frac{1}{k}\,e^{-kt}\Big|_0^\infty=\frac{1}{k} \tag{23}$$

что и требовалось доказать.

§ 5. Необратимая реакция второго порядка

Примером реакции второго порядка в растворе может служить омыление эфира щелочью

$$CH_3COOC_2H_5+NaOH \longrightarrow CH_3COONa+C_2H_5OH$$

В общем виде уравнение бимолекулярной необратимой реакции можно записать

$$A + B \longrightarrow C + D + \cdots$$

Допустим, что в исходный момент времени $t = 0$, имеется a моль вещества А и b моль вещества В. Пусть к моменту времени t прореагирует x моль вещества А. Из уравнения реакции следует, что при этом прореагирует x моль вещества В, т. е. к моменту времени t останутся непрореагировавшими $(a - x)$ моль вещества А и $(b - x)$ моль В. Если объем системы обозначить через V, то скорость реакции, согласно (2) и (5), может быть записана следующим образом:

$$-\frac{d(a-x)}{V\,dt} = k'\,\frac{a-x}{V}\,\frac{b-x}{V} \qquad (24)$$

Сокращая на V и дифференцируя, находим

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'}{V}(a-x)(b-x) \qquad (25)$$

Если объем системы постоянен, то V можно ввести в константу, т. е. принять

$$k'/V = k \qquad (26)$$

Тогда уравнение (25) запишется проще

$$dx/dt = k(a-x)(b-x) \qquad (27)$$

Это — дифференциальное уравнение скорости бимолекулярной необратимой реакции. Разделяя переменные, находим

$$dx/[(a-x)(b-x)] = k\,dt \qquad (28)$$

Интегрируя левую часть полученного выражения методом неопределенных коэффициентов, получаем *

$$\frac{1}{a-b}\ln\frac{a-x}{b-x} = kt + C \qquad (29)$$

Константу интегрирования C находим, учитывая начальные условия: $t = 0$; $x = 0$. Она равна

$$C = \frac{1}{a-b}\ln\frac{a}{b} \qquad (30)$$

* Этапы интегрирования. Дробь

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{A}{a-x} + \frac{B}{b-x} = \frac{Ab + aB - (A+B)x}{(a-x)(b-x)}$$

Так как знаменатели обеих дробей равны, должны быть равны и числители, т. е. $A + B = 0$; $Ab + aB = 1$.

Подставляя в последнее $A = -B$, получаем, что $B = 1/(a-b)$, следовательно, $A = -1/(a-b)$; таким образом

$$\int\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = -\frac{1}{a-b}\int\frac{dx}{a-x} + \frac{1}{a-b}\int\frac{dx}{b-x} =$$

$$= \frac{1}{a-b}[\ln(a-x) - \ln(b-x)] = kt + C$$

Подставляя (30) в (29), собирая все логарифмы в один и решая относительно k, получаем

$$k = \frac{1}{t}\,\frac{1}{a-b}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \qquad (31)$$

Из выражения (31) вытекает, что размерность k будет

$$[k] = T^{-1}M^{-1} \qquad (32)$$

где T — время; M — масса.

Из выражения (26) следует, что

$$[k'] = T^{-1}M^{-1}L^3 \qquad (33)$$

где L — длина.

В табл. 2 приведены данные, характеризующие кинетику реакции омыления изопропилацетата щелочью:

$$CH_3COOCH(CH_3)_2 + NaOH = CH_3COONa + (CH_3)_2CHOH$$

Если исходные количества веществ А и В будут равны, т. е. $a = b$, уравнение (31) приводит к неопределенности

$$k = 0/0$$

Эту неопределенность можно раскрыть обычными способами. Если с самого начала по условиям опыта $a = b$, дифференциальное уравнение скорости, как нетрудно видеть, запишется так:

$$dx/dt = k(a-x)^2 \qquad (34)$$

где $k = k'/V$.

Разделяя переменные и интегрируя в пределах от 0 до t и соответственно от 0 до x, получим

$$k = \frac{1}{t}\,\frac{x}{a(a-x)} \qquad (35)$$

Когда количество превратившегося вещества станет равно половине исходного, т. е. $x = a/2$, тогда $t = \tau$ — времени полураспада.

Таблица 2. Данные по кинетике омыления изопропилацетата щелочью при 25 °С
($a = 0,02270$ моль/л; $b = 0,03140$ моль/л)

t, мин	$a-x$	$b-x$	k', л/(моль·мин)
0	0,01874	0,02744	
3	0,01664	0,02534	1,49
4	0,01432	0,02302	1,57
8	0,01092	0,01962	1,60
16	0,00681	0,01551	1,70
20	0,00424	0,01294	1,68
31	0,00245	0,01115	1,48
41	0,00144	0,01014	1,23
		Средняя $k' = 1,54$	

Подставляя эти величины в (35), находим

$$\tau = 1/ka \quad (36)$$

Таким образом, время полураспада в случае бимолекулярного процесса обратно пропорционально количеству исходного вещества. Подставляя в (36) значение k из выражения (26) и учитывая, что $a/V = c_0$, можно написать

$$\tau = 1/k'c_0 \quad (37)$$

§ 6. Необратимая реакция n-порядка

Выведем общее выражение константы скорости для реакции n-го порядка

$$A_1 + A_2 + \ldots + A_n \longrightarrow A'_1 + A'_2 + \cdots + A'_n$$

Если условиями реакции являются постоянство объема системы V и равенство чисел молей каждого участника реакции в исходный момент времени, то дифференциальное уравнение скорости запишется так:

$$dx/dt = k(a-x)^n \quad (38)$$

где

$$k = k'/V^{n-1} \quad (39)$$

Как видно из выражения (39), k зависит от общего объема V. Поскольку объем идеального газа по закону Бойля — Мариотта при постоянной температуре обратно пропорционален давлению, имеем

$$k \sim p^{n-1}$$

Согласно (39), для реакций первого порядка количество реагирующего в единицу времени вещества не зависит от общего давления, для бимолекулярных реакций — прямо пропорционально общему давлению, а для тримолекулярных — прямо пропорционально квадрату общего давления и т. д.

Разделяя переменные и интегрируя (38) в пределах от 0 до t и соответственно от 0 до x

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^n} = \int_0^t k\,dt \quad (40)$$

получим

$$k = \frac{1}{t}\,\frac{1}{n-1}\,\frac{a^{n-1}-(a-x)^{n-1}}{a^{n-1}(a-x)^{n-1}} \quad (41)$$

Подставляя $x = a/2$ и $t = \tau$ (где τ имеет смысл времени полураспада), находим

$$\tau = \frac{1}{k}\,\frac{1}{n-1}\,\frac{2^{n-1}-1}{a^{n-1}} \quad (42)$$

т. е. время полураспада обратно пропорционально количеству исходного вещества, взятому в степени на единицу меньшей, чем порядок реакции. Эта зависимость может быть положена в основу метода определения порядка реакции. Так, логарифмируя (42), получим

$$\lg\tau = \lg\frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)} - (n-1)\lg a \quad (43)$$

В координатах $\lg\tau - \lg a$ это уравнение выражается прямой, показанной на рис. 3. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, соответствует $\lg(2^{n-1}-1)/[k(n-1)]$, а тангенс угла наклона прямой $\operatorname{tg}\varphi = n-1$ определяет порядок реакции

$$n = \operatorname{tg}\varphi + 1 \quad (44)$$

Порядок реакции можно определять не только по времени полураспада, но и по времени превращения исходного вещества на

Таблица 3. Времена превращения вещества на определенную долю в реакциях разных порядков

Порядок реакции	$\tau_{1/4}$	$\tau_{1/3}$	$\tau_{1/2}$	$\tau_{3/4}$	$\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/4}}$	$\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/3}}$	$\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{3/4}}$
1	$\frac{1}{k}\ln\frac{4}{3}$	$\frac{1}{k}\ln\frac{3}{2}$	$\frac{1}{k}\ln 2$	$\frac{1}{k}\ln 4$	2,4	1,7	0,5
2	$\frac{1}{3k'c_0}$	$\frac{1}{2k'c_0}$	$\frac{1}{k'c_0}$	$\frac{3}{k'c_0}$	3	2	0,33
3	$\frac{7}{18k'c_0^2}$	$\frac{5}{8k'c_0^2}$	$\frac{3}{2k'c_0^2}$	$\frac{15}{2k'c_0^2}$	3,86	2,4	0,20
n	$\frac{\left(\frac{4}{3}\right)^{n-1}-1}{(n-1)k'c_0^{n-1}}$	$\frac{\left(\frac{3}{2}\right)^{n-1}-1}{(n-1)k'c_0^{n-1}}$	$\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k'c_0^{n-1}}$	$\frac{4^{n-1}-1}{(n-1)k'c_0^{n-1}}$	$\frac{2^{n-1}-1}{\left(\frac{4}{3}\right)^{n-1}-1}$	$\frac{2^{n-1}-1}{\left(\frac{3}{2}\right)^{n-1}-1}$	$\frac{2^{n-1}-1}{4^{n-1}-1}$

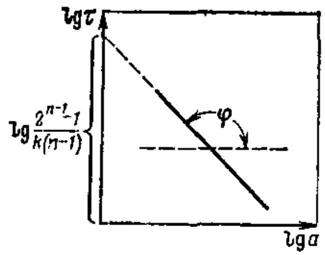


Рис. 3. Логарифмическая зависимость времени полураспада от количества исходного вещества.

определенную долю, например на одну четверть $\tau_{1/4}$, на одну треть $\tau_{1/3}$ и т. д., или даже по отношению времени полураспада к времени превращения на определенную долю. Выражения для времени превращения вещества на определенную долю для реакции разных порядков при условии, что числа молей всех исходных веществ в начальный момент времени равны, приведены в табл. 3.

§ 7. Обратимая реакция первого порядка

В качестве примера обратимой реакции первого порядка могут служить реакции взаимного превращения изомеров, например

$$d\text{-ментон} \rightleftarrows l\text{-ментон}$$

или превращение тиоцианата в тиомочевину:

$$NH_4NCS \rightleftarrows (NH_2)_2CS$$

В общем виде обратимую мономолекулярную реакцию можно записать следующим образом:

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$$

Так как реакция одновременно протекает в прямом и обратном направлениях, ее скорость равна разности скоростей прямой и обратной реакций, каждая из которых является мономолекулярной, т. е.

$$-d(a-x)/dt = k_1(a-x) - k_2(b+x) \tag{45}$$

где a и b — исходные числа молей веществ A и B; x — число молей вещества A, прореагировавшее к моменту времени t.

Дифференцируя (45), получаем

$$dx/dt = k_1(a-x) - k_2(b+x) \tag{46}$$

Раскрывая скобки и вынося за скобки $k_1 + k_2$, получим

$$\frac{dx}{dt} = (k_1+k_2)\left(\frac{k_1a - k_2b}{k_1+k_2} - x\right) \tag{47}$$

Обозначая

$$\frac{k_1a - k_2b}{k_1+k_2} = A \tag{48}$$

выражение (47) можно записать

$$dx/dt = (k_1+k_2)(A - x) \tag{49}$$

Разделяя переменные, находим

$$\frac{dx}{A-x} = (k_1+k_2)\,dt \tag{50}$$

Интегрируя это выражение в пределах от 0 до x и соответственно от 0 до t и решая относительно $k_1 + k_2$, получим

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t}\ln\frac{A}{A-x} \tag{51}$$

Следовательно, для нахождения суммы констант скорости прямой и обратной реакций надо знать A. Чтобы найти A, разделим числитель и знаменатель в равенстве (48) на k_1 и, принимая во внимание, что

$$k_1/k_2 = K \tag{52}$$

(K — константа равновесия), получаем

$$A = (Ka - b)/(K+1) \tag{53}$$

Таким образом, для нахождения величины A необходимо знать константу равновесия данной реакции.

В момент равновесия скорости прямой и обратной реакций равны, поэтому

$$dx/dt = 0 \tag{54}$$

Подставляя (54) в (46) и отмечая количество вещества A, превратившееся к моменту достижения равновесия, индексом ∞, находим

$$k_1(a - x_\infty) - k_2(b + x_\infty) = 0 \tag{55}$$

откуда

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} \tag{56}$$

Зная A, можно по уравнению (51) рассчитать сумму констант скоростей $k_1 + k_2$; зная числовое значение константы равновесия и учитывая, что она равна отношению констант скоростей, можно рассчитать каждую константу скорости.

Как видно, расчет скорости обратимой реакции основан на принципе независимости прямой и обратной реакций. Скорость уменьшения концентрации вещества A равна разности скоростей прямой и обратной реакций, поскольку в результате прямой реакции концентрация вещества A уменьшается, а в результате обратной реакции,— наоборот, возрастает. Принцип, положенный в основу расчета скорости обратимой реакции, имеет и более широкое значение. Его можно сформулировать как *принцип независимости различных реакций*, протекающих в одной системе, или, что то же, как принцип сосуществования различных реакций. Согласно этому принципу, скорость каждой из протекающих в системе реакций прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ и независима от других реакций.

Полное изменение концентрации данного вещества является суммой всех этих независимых изменений. Принцип независимости различных реакций был проверен экспериментально. Полученные с его использованием уравнения для обратимых, параллельных и последовательных реакций хорошо согласуются с опытом. Этот принцип будет широко использован далее, когда

Таблица 4. Данные о кинетике изомеризации β-оксикротонового эфира в ацетоуксусный эфир при 25 °С ($a = 1$; $x_\infty = 0{,}922$)

t, ч	$1-x$	$x_\infty - x$	$k \cdot 10^4$, ч$^{-1}$	t, ч	$1-x$	$x_\infty - x$	$k \cdot 10^4$, ч$^{-1}$
0	0,366	0,288	—	333,3	0,130	0,052	47
71,8	0,277	0,199	47	383,5	0,121	0,043	46
145,5	0,215	0,137	47	478,3	0,106	0,028	45
215,8	0,174	0,096	47	506,0	0,100	0,022	47
264,3	0,152	0,074	47				

реакции будут рассматриваться как совокупность элементарных процессов.

Иногда удобно обратимую мономолекулярную реакцию рассматривать формально как необратимую. Это можно сделать следующим образом. Подставляя (56) в (53), получим

$$A = x_\infty \tag{57}$$

поэтому

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} \tag{58}$$

откуда

$$x = x_\infty \left(1 - e^{-kt}\right) \tag{59}$$

где

$$k = k_1 + k_2$$

Дифференцируя (59) по t и подставляя в полученное выражение значение exp $(-kt)$ из (59), находим что

$$dx/dt = k\,(x_\infty - x) \tag{60}$$

т. е. дифференциальное уравнение скорости обратимой реакции первого порядка формально записывается так же, как и необратимой реакции первого порядка.

В табл. 4 приведены кинетические данные для реакции

$$\underset{\displaystyle\mathrm{OH}}{\mathrm{CH_3\underset{|}{C}{=}CHCOOC_2H_5}} \rightleftarrows \mathrm{CH_3COCH_2COOC_2H_5}$$

§ 8. Обратимая реакция второго порядка

Типичным примером обратимой реакции второго порядка является реакция омыления сложного эфира или обратная ей реакция этерификации, например

$$\mathrm{CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + C_2H_5OH}$$

В общем виде бимолекулярную обратимую реакцию можно записать

$$\mathrm{A + B \rightleftarrows C + D}$$

Скорость бимолекулярной обратимой реакции также будет равна разности скоростей прямой и обратной реакций, т. е.

$$-\frac{d\,(a-x)}{V\,dt} = k_1' c_A c_B - k_2' c_C c_D \tag{61}$$

где a — исходное число молей вещества А; x — число молей вещества А, прореагировавших к моменту времени t; V — объем системы; k_1' и k_2' — константы скоростей прямой и обратной реакции; c_i — концентрации реагирующих веществ к моменту времени t.

После дифференцирования выражение (61) запишется в виде

$$dx/V\,dt = k_1' c_A c_B - k_2' c_C c_D \tag{62}$$

Рассмотрим наиболее простой случай, когда число молей исходных веществ в начальный момент времени $t = 0$ равно a, а число молей продуктов реакции равно нулю. Тогда выражение (62) будет выглядеть так:

$$\frac{dx}{V\,dt} = k_1' \frac{(a-x)^2}{V^2} - k_2' \frac{x^2}{V^2} \tag{63}$$

или после сокращения на V

$$dx/dt = k_1 (a-x)^2 - k_2 x^2 \tag{64}$$

где

$$k_1 = k_1'/V \quad \text{и} \quad k_2 = k_2'/V$$

Раскрывая скобки и вынося за скобки $k_1 - k_2$, получим

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 - k_2)\left[x^2 - 2\frac{k_1 a}{k_1 - k_2}\,x + \frac{k_1 a^2}{k_1 - k_2}\right] \tag{65}$$

Выражение в квадратных скобках можно представить как произведение двух двучленов

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 - k_2)(m_1 - x)(m_2 - x) \tag{66}$$

где m_1 и m_2 — корни квадратного уравнения, получаемого, если приравнять к нулю трехчлен в квадратных скобках в выражении (65).

Это уравнение можно записать в виде

$$x^2 - \frac{2aK}{K-1}\,x + \frac{a^2 K}{K-1} = 0 \tag{67}$$

где $K = k_1/k_2$ — константа равновесия.

Корни будут равны

$$m_{1,2} = \frac{a\,(K \pm \sqrt{K})}{K-1} \tag{68}$$

Разделяя переменные в уравнении (66) и интегрируя, получим

$$k_1 - k_2 = \frac{1}{t}\,\frac{1}{m_1 - m_2}\ln\frac{m_2\,(m_1 - x)}{m_1\,(m_2 - x)} \tag{69}$$

Интегрирование уравнения (66) проводят аналогично уравнению (27).

Константы скоростей порознь можно найти, зная константу равновесия K.

§ 9. Параллельные реакции

Иногда исходные вещества реагируют сразу по нескольким направлениям. Например, при нитровании фенола одновременно получаются три изомера: *орто*-, *мета*- и *пара*-нитрофенолы. Известно также, что бертолетова соль при умеренном нагревании разлагается по двум направлениям:

$$6KClO_3 \rightarrow \begin{cases} 2KCl + 3O_2 \\ 3KClO_4 + KCl \end{cases}$$

Такие реакции называются параллельными. Рассмотрим простейший случай двух параллельных необратимых мономолекулярных реакций $A \rightarrow B$, $A \rightarrow C$.

Скорость первой реакции

$$dx_1/dt = k_1(a - x) \qquad (70)$$

скорость второй

$$dx_2/dt = k_2(a - x) \qquad (71)$$

где x_1 и x_2 — числа молей веществ B и C, образовавшихся к моменту времени t; $x = x_1 + x_2$ — общее число молей вещества A, превратившееся к моменту времени t; k_1 и k_2 — константы скоростей первой и второй реакции.

Скорость превращения вещества A по двум направлениям будет равна сумме скоростей по каждому направлению:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} \qquad (72)$$

Пользуясь выражениями (70)—(72), находим

$$dx/dt = k_1(a - x) + k_2(a - x) \qquad (73)$$

или

$$dx/dt = (k_1 + k_2)(a - x) \qquad (74)$$

Интегрирование уравнения (74) приводит к выражению

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \qquad (75)$$

Сравнивая уравнение (75) с уравнением для мономолекулярной реакции (13), видим, что различие сводится к тому, что в уравнении (75) в левой части стоит сумма констант скоростей обеих параллельных реакций. В случае трех параллельных мономолекулярных реакций в левой части уравнения будет стоять сумма трех констант.

Для случая двух параллельных необратимых бимолекулярных реакций получаем уравнение

$$dx/dt = (k_1 + k_2)(a - x)(b - x) \qquad (76)$$

После интегрирования имеем

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{(a - b)t} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)} \qquad (77)$$

Уравнения (75) и (77) дают возможность определить сумму констант скоростей. Если возникает необходимость рассчитать

каждую константу, то нужно иметь еще одно уравнение, в которое входили бы эти константы. Как получить такое уравнение, покажем на примере двух параллельных необратимых мономолекулярных реакций. Разделив (70) на (71), имеем

$$dx_1/dx_2 = k_1/k_2 \qquad (78)$$

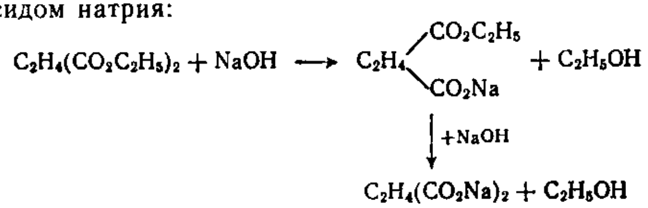
Интегрирование этого уравнения в пределах от 0 до x_1 и соответственно от 0 до x_2 дает

$$x_1/x_2 = k_1/k_2 \qquad (79)$$

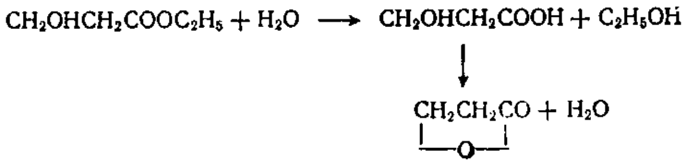
Определив в какой-нибудь момент времени количества веществ B и C (x_1 и x_2), найдем отношение констант скоростей обеих параллельных реакций, затем, решая (79) совместно с (75), получим возможность рассчитать каждую константу порознь.

§ 10. Последовательные реакции

Последовательные (или консекутивные) реакции — это реакции, протекающие одна за другой, т. е. с промежуточными стадиями. Примером таких реакций является гидролиз эфиров двухосновных кислот щелочью, в частности гидролиз янтарноэтилового эфира гидроксидом натрия:



или гидролиз эфира оксикислоты в присутствии кислот с последующим образованием лактона:



Рассмотрим наиболее простой случай двух последовательных мономолекулярных реакций

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

Пусть в начальный момент времени $t = 0$ имеется a моль вещества A, а к моменту времени t вещества A осталось $(a - x)$ моль и соответственно появилось $(x - y)$ моль вещества B и y моль вещества C. Тогда, пользуясь выражением (8), можно написать

$$dx/dt = k_1(a - x) \qquad (80)$$

После интегрирования будем иметь

$$a - x = a \exp(-k_1 t) \qquad (81)$$

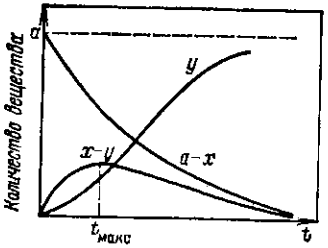


Рис. 4. Зависимость количества исходного вещества A, промежуточного вещества B и конечного вещества C от времени для последовательных реакций первого порядка ($k_1 = 2k_2$).

Скорость превращения вещества B равна

$$d(x-y)/dt = k_1(a-x) - k_2(x-y) \qquad (82)$$

Подставляя в (82) выражение (81), получим

$$d(x-y)/dt = k_1 a \exp(-k_1 t) - k_2(x-y) \qquad (83)$$

или

$$d(x-y)/dt + k_2(x-y) = k_1 a \exp(-k_1 t) \qquad (84)$$

Если обозначить $x - y = z$, то выражение (84) запишется в виде неоднородного линейного дифференциального уравнения первого порядка (оно содержит искомую функцию z и ее производную z' только в первой степени):

$$dz/dt + k_2 z = k_1 a \exp(-k_1 t) \qquad (85)$$

Общее решение неоднородного линейного уравнения можно найти методом Эйлера.

Умножив обе части уравнения (85) на

$$\mu(t) = \exp(k_2 t)$$

получим уравнение

$$(dz/dt)\exp(k_2 t) + k_2 z \exp(k_2 t) = k_1 a \exp(k_2 - k_1)\, t \qquad (86)$$

Легко увидеть, что левая часть этого выражения представляет собой полную производную от функции $z \exp(k_2 t)$, поэтому выражение (86) можно переписать в виде

$$[z \exp(k_1 t)]' = k_1 a \exp(k_2 - k_1)\, t \qquad (87)$$

Интегрируя это выражение в пределах от 0 до t и принимая во внимание, что при $t = 0$ $z = 0$, получим

$$z \exp(k_2 t) = [k_1 a/(k_2 - k_1)]\{\exp[(k_2 - k_1)\, t]\} \qquad (88)$$

Решая это уравнение относительно z и подставляя вместо z его значение $x - y$, находим

$$x - y = a\frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(e^{k_1 t} - e^{-k_2 t}\right) \qquad (89)$$

Подставляя в (89) значение x из (81), получим

$$y = a\left(1 - e^{-k_1 t}\right) - a\frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right) \qquad (90)$$

или

$$y = a\left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1}e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1}e^{-k_2 t}\right) \qquad (91)$$

На рис. 4 показаны кривые, отвечающие уравнениям (81), (89) и (91).

Время $t_{макс}$, за которое получается наибольшее количество вещества B, найдем из условия экстремума

$$d(x-y)/dt = 0 \qquad (92)$$

Дефференцируя (89), получим

$$\frac{d(x-y)}{dt} = a\frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(k_2 e^{-k_2 t} + k_1 e^{-k_1 t}\right) \qquad (93)$$

Приравняв производную к нулю, находим

$$k_1 \exp(k_1 t_{макс}) = k_2 \exp(k_2 t_{макс}) \qquad (94)$$

Откуда после логарифмирования имеем

$$t_{макс} = (\ln k_1 - \ln k_2)/(k_1 - k_2) \qquad (95)$$

Обозначим

$$k_2/k_1 = r \quad \text{или} \quad k_2 = k_1 r \qquad (96)$$

Подставляя (96) в (95), находим

$$t_{макс} = \ln r/(r-1)\, k_1 \qquad (97)$$

Подставляя это значение $t_{макс}$ в (89), получим

$$(x-y)_{макс} = \frac{a}{1-r}\left[\exp\left(-r\frac{\ln r}{r-1}\right) - \exp\left(-\frac{\ln r}{r-1}\right)\right] \qquad (98)$$

Следовательно, количество промежуточного вещества B зависит не от абсолютных значений скоростей обеих реакций, а только от отношения скоростей. Чем больше k_2/k_1, тем выше лежит максимум на кривой $(y - x) = f(t)$ (см. рис. 4) и тем ближе он оказывается к началу координат.

Кривая $y = f(t)$, характеризующая накопление конечного продукта C со временем, имеет точку перегиба, которая совпадает с точкой максимума на кривой $y - x = f(t)$. Наличие точки перегиба свидетельствует о том, что вещество C образуется с начальным ускорением. Расчеты показывают, что при малых значениях отношения k_1/k_2 кривая y вначале практически лежит на оси абсцисс, т. е. вещество C в течение некоторого времени после начала реакции аналитически нельзя обнаружить. Этот период получил название *периода индукции*. Если $k_1 < k_2$, то через достаточно большой промежуток времени

$$\exp(-k_2 t) \ll \exp(-k_1 t)$$

Поэтому в выражении (89) второе слагаемое в скобках можно отбросить, тогда получим

$$(x-y) = \frac{ak_1}{k_2 - k_1}e^{-k_1 t} \qquad (99)$$

Но, так как

$$a \exp(-k_1 t) = a - x$$

то

$$x - y = (a-x)\, k_1/(k_2 - k_1) \qquad (100)$$

или

$$(x-y)/(a-x) = k_1/(k_2 - k_1) \qquad (101)$$

Таким образом, отношение количеств веществ B и A спустя некоторое время после начала реакции становится постоянным, т. е. в течение некоторого промежутка времени не изменяется. Другими словами, количества обоих веществ A и B будут убывать с одинаковой скоростью. Такое состояние называется *переходным равновесием.*

Если $k_1 \ll k_2$, то

$$\frac{x-y}{a-x} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1} \qquad (102)$$

где τ_1 и τ_2 — времена полураспада веществ A и B.

Равновесие, отвечающее уравнению (102), называется *вековым.*

При указанном условии $k_1 \ll k_2$ уравнение (91) переходит в уравнение

$$y = a\left(1 - e^{-k_1 t}\right) \qquad (103)$$

так как третьим слагаемым в скобках и значением k_1 в знаменателе второго слагаемого можно пренебречь. Следовательно, такая реакция будет протекать как простая мономолекулярная. Только в начале реакции при малых t мы получим отклонение скорости реакции от уравнения простой мономолекулярной реакции. Опыт показывает, что во многих случаях кинетика такой последовательной реакции хорошо согласуется с кинетическим уравнением реакции первого порядка, если пренебречь течением реакции в некотором начальном интервале времени. Одной из причин такого согласия является то, что реакция образования конечных продуктов идет быстрее реакции образования промежуточных продуктов, поэтому она описывается уравнением скорости одностадийной реакции.

В случае более сложного процесса, состоящего из четырех стадий

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow D$$

к рассмотренным выше уравнениям присоединяется еще одно уравнение

$$d(y-z)/dt = k_2(x-y) - k_3(y-z) \qquad (104)$$

где $y - z$ — количество молей вещества C в момент времени t.

Заменяя $(x - y)$ в (104) его значением из (99), получим

$$\frac{d(y-z)}{dt} + k_3(y-z) = a\frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right) \qquad (105)$$

Интегрирование этого уравнения дает

$$y - z = a\left(c_1 e^{-k_1 t} + c_2 e^{-k_2 t} + c_3 e^{-k_3 t}\right) \qquad (106)$$

где

$$c_1 = \frac{k_1 k_2}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)}, \qquad c_2 = \frac{k_1 k_2}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)}$$

$$c_3 = \frac{k_1 k_2}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)}$$

Так же просто решается задача для случая большего числа стадий. Что касается реакций высших порядков, то интегрирование получающихся уравнений в квадратурах не всегда возможно.

§ 11. Сложные химические реакции

В основу расчета кинетики сложных реакций положен *принцип независимости* различных реакций (см. гл. I, § 7). Его применение сильно упрощает задачу составления скоростей протекания реакций. Принцип независимости различных реакций не выполняется, если химические реакции в системе протекают с настолько большими скоростями, что происходит нарушение закона распределения скоростей молекул газа Максвелла или если в результате образования продуктов реакции сильно изменяются свойства среды.

Всякая сложная реакция может быть записана системой химических уравнений, которой соответствует система кинетических уравнений. Реакцию, протекающую по уравнению

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots = \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots$$

можно в общем виде записать, перенося все вещества в одну сторону равенства, в виде

$$\sum_{i=1}^{i=k} \nu_i' A_i' + \sum_{i=1}^{i=k} \nu_i A_i = 0 \qquad (107)$$

В этом уравнении стехиометрические коэффициенты при исходных веществах надо брать с одним знаком, а при конечных продуктах — с противоположным. Удобно коэффициенты при веществах, вступающих в реакцию, писать со знаком минус, а возникающих — со знаком плюс. Если под символом A_i, обозначающим вещество, понимать соответствующую молекулярную массу, то равенство (107) является выражением закона сохранения вещества или, другими словами, *уравнением материального баланса.*

Сложная реакция будет записываться системой уравнений типа (107). Все алгебраические уравнения в этой системе являются линейными, так как переменные в них входят в первой степени. Этой системе линейных уравнений соответствует система кинетических уравнений, но для составления ее из системы n химических уравнений надо отобрать только те r уравнений, которые являются линейно независимыми *.

Линейно зависимые уравнения в системах уравнений, состоящих из линейно зависимых и линейно независимых уравнений, ничего не дают для определения корней, так как являются тождественными, поэтому при решении системы уравнений должны быть отброшены.

* Известно, что при умножении одного линейного уравнения на α, а другого на β и сложении получается линейная комбинация исходных уравнений. Если в системе линейных уравнений ни одно из уравнений не является линейной комбинацией остальных, то уравнения считаются линейно независимыми.

Например, реакция образования HBr в интервале температур 200—300 °С протекает по схеме

$$Br_2 \longrightarrow 2Br \qquad (а)$$

$$Br + H_2 \longrightarrow HBr + H \qquad (б)$$

$$H + Br_2 \longrightarrow HBr + Br \qquad (в)$$

$$H + HBr \longrightarrow H_2 + Br \qquad (г)$$

$$2Br \longrightarrow Br_2 \qquad (д)$$

Нетрудно заметить, что реакции (а) и (д), а также (б) и (г), если их рассматривать как уравнения материальных балансов, являются линейно зависимыми. Число линейно независимых уравнений равно трем. Однако такое решение является не строгим.

Рассмотрим более строгое решение задачи нахождения числа линейно независимых уравнений в общем виде для данного случая.

Для системы, состоящей из уравнений типа (107), можно составить матрицу стехиометрических коэффициентов, пользуясь которой легко решить вопрос о числе линейно зависимых уравнений в системе. Число строк в такой матрице соответствует числу уравнений системы. Число линейно независимых уравнений равно числу линейно независимых строк. Определения линейно зависимых и линейно независимых строк формулируются так же, как и для соответствующих уравнений.

Из линейной алгебры известно, что максимальное число линейно независимых строк в матрице равно ее рангу. *Рангом матрицы* называется порядок базисного минора, т. е. самый большой порядок, для которого существуют отличные от нуля миноры. Если в матрице выбрать s строк и s столбцов, то *минором* порядка s матрицы называется детерминант матрицы порядка s, образованный элементами, расположенными на пересечении выбранных строк и столбцов. Минор порядка r называется *базисным*, если он отличен от нуля, и все миноры порядка $r+1$ равны нулю или миноров порядка $r+1$ вообще нет, т. е. r совпадает с меньшим из чисел, характеризующих число строк или число столбцов.

Проще всего находить ранг матрицы — ее базисный минор — при помощи так называемых элементарных преобразований.

Вернемся вновь к рассмотрению реакции образования бромистого водорода. Ее можно записать в виде

$$\begin{aligned} -Br_2 + 2Br &= 0 \\ -Br - H_2 + H + HBr &= 0 \\ -Br_2 + Br - H + HBr &= 0 \\ Br + H_2 - H - HBr &= 0 \\ Br_2 - 2Br &= 0 \end{aligned} \qquad (108)$$

Такая запись уравнений химических реакций позволяет легко составить матрицу стехиометрических коэффициентов:

$$A = \begin{Vmatrix} -1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -2 & 0 & 0 & 0 \end{Vmatrix}$$

Для определения ранга этой матрицы, а следовательно, для определения числа линейно независимых уравнений в системе (108) воспользуемся элементарными преобразованиями. С помощью этих преобразований добьемся того, чтобы в ведущем положении (т. е. по диагонали) были только единицы, а слева

от них стояли нули. Тогда ранг матрицы будет равен числу единиц, стоящих в ведущем положении. Для этого разделим первую строку на ведущий элемент этой строки, т. е. на —1. Так как нам нужно, чтобы все элементы, стоящие слева от ведущего положения, обратились в нуль, вычтем из третьей строки первую строку исходной матрицы, а к последней строке прибавим первую строку. Тогда получим

$$A = \begin{Vmatrix} 1 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{Vmatrix}$$

Затем, не обращая внимания на первую строку и первый столбец, повторяем такие же преобразования с оставшейся матрицей с $n-1$ строками, а затем еще раз с матрицей получающейся, если отбросить две первые строки и два первых столбца. В результате этих преобразований приведем исходную матрицу к виду

$$A = \begin{Vmatrix} 1 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{Vmatrix}$$

Откуда ранг матрицы, равный числу единиц, стоящих по диагонали матрицы, равен 3. Таким образом, число независимых реакций равно трем. Их необходимо выбрать. Выбрать надо линейно независимые реакции — безразлично какие. После выбора необходимого числа линейно независимых реакций, надо убедиться путем определения ранга матрицы, составленной из стехиометрических коэффициентов этих выбранных реакций, в том, что выбранная система уравнений действительно является системой линейно независимых уравнений. Число дифференциальных уравнений, необходимых для описания кинетики сложного химического процесса, равно числу линейно независимых стехиометрических уравнений, необходимых для описания схемы процесса.

Следовательно, для описания кинетики реакции образования HBr необходимо составить три дифференциальных уравнения. Такими уравнениями могут быть уравнения скорости расходования исходных веществ — брома и водорода — и уравнение скорости образования бромистого водорода.

Обратимые параллельные и последовательные реакции относятся к разряду сложных химических реакций. Для обратимой реакции любого типа, например $A \rightleftarrows B$ или $A \rightleftarrows 2B$, каждую из которых можно записать в виде двух независимо протекающих реакций, легко показать, что ранг матрицы, составленной из стехиометрических коэффициентов, будет равен единице, т. е. для такого процесса существует только одно уравнение скорости, в которое будут входить константы скорости прямого и обратного процессов. Это и было показано ранее. Для нахождения каждой константы скорости отдельно нужно еще одно уравнение, которое можно найти из условий химического равновесия.

Для последовательной реакции типа рассмотренной выше $A \rightarrow B \rightarrow C$ и параллельной реакции $A \begin{smallmatrix} \nearrow B \\ \searrow C \end{smallmatrix}$ ранг матрицы, составленной из стехиометрических коэффициентов, равен двум, а следовательно, такие реакции будут описываться системами из двух кинетических уравнений (см. гл. I, § 9 и 10).

Решение системы дифференциальных уравнений скоростей реакции в форме квадратур не всегда бывает возможным, поэтому для расчета констант скоростей часто приходится прибегать к численным методам, используя экспериментальные данные и применяя цифровые вычислительные машины. Во многих случаях уравнения являются нелинейными, и для их решения требуются специальные методы.

Поскольку детальный механизм многих реакций не известен, часто приходится систему уравнений заменять общим уравнением, но тогда концентрации в выражении (1) входят в степенях, отличных от истинных стехиометрических коэффициентов.

Г. М. Панченковым и О. В. Корпусовым был разработан метод определения констант скоростей сложных химических реакций из анализа частных решений уравнений кинетики. Смысл этого метода сводится к следующему. Для любого дифференциального уравнения

$$dy/dx = f(x, y) \tag{109}$$

общий интеграл есть

$$\omega(x, y) = C \tag{110}$$

На основании теоремы существования и единственности решения уравнения (109) можно утверждать, что для любого значения C^* могут быть найдены начальные условия, соответствующие этому значению C^*, при которых частный интеграл

$$\omega(x_0, y_0) = C^* \tag{111}$$

будет являться решением уравнения (109) [предполагается, что соответствующие значения x_0 и y_0 не выходят за пределы области определения $f(x, y)$]. Частное решение, удовлетворяющее системе дифференциальных уравнений кинетики химических реакций, может быть найдено экспериментально путем задания некоторых начальных условий. Частные решения ищутся в виде, в который входят величины, измеряемые на опыте с высокой степенью точности. При решении дифференциальных уравнений частное решение получают при подстановке в общее решение начальных условий для определения константы интегрирования. Нужно подобрать такое значение константы интегрирования, при котором частное решение содержит константы скоростей реакций и некоторые измеримые параметры. Метод применим для определения констант скоростей сложных реакций первого и второго порядков *.

§ 12. Методы определения порядка реакции

Как уже сказано, подавляющее большинство химических реакций протекает по стадиям, поэтому порядок реакции не может быть определен как сумма стехиометрических коэффициентов веществ, вступающих в химическую реакцию. Для определения порядка реакции необходимо сначала установить порядок реакции по каждому веществу, вступающему в реакцию. Сумма порядков реакции по каждому веществу и дает общий порядок реакции в целом. Для того чтобы можно было определить порядок по данному веществу, необходимо создать такие условия, при которых будет изменяться концентрация только этого вещества. Последнее достигается, если взять все остальные вещества в концентрациях настолько больших, что изменением их со временем можно пренебречь, т. е. эти концентрации можно ввести в константу скорости. Тогда для реакции

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots + \nu_k A_k = \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \cdots + \nu_k' A_k'$$

* *Г. М. Панченков, О. В. Корпусов.* Метод определения констант скоростей из анализа частных решений уравнений кинетики в сб. «Кинетика каталитических процессов». Труды МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, вып. 86, М., Химия, 1969, с. 46—66.

имеем

$$dn_{A_i}/V\,dt = k_i c_{A_i}^{n_i} \tag{112}$$

где n_{A_i} — число молей вещества A_i; $k_i = k c_{A_1}^{n_1} c_{A_2}^{n_2} \ldots c_{A_{i-1}}^{n_{i-1}} \ldots c_{A_{i+1}}^{n_{i+1}} \ldots c_{A_k}^{n_k}$; n_i — порядок реакции по этому веществу.

Подставим в (112) выражение

$$n_{A_i} = n_{0A_i}(1 - x)$$

где n_{0A_i} — начальное число молей вещества A_i; x — относительное количество прореагировавшего вещества A_i.

После сокращения n_{0A_i} получим

$$\frac{dx}{dt} = k_i \frac{n_{0A_i}^{n_i - 1}}{V^{n_i - 1}} (1 - x)^{n_i} \tag{113}$$

Интегрирование этого уравнения при условии, что объем системы V постоянен и что при $t = 0$ $x = 0$, приводит к выражению

$$\frac{1}{n_i - 1}\left[\frac{1}{(1 - x)^{n_i - 1}} - 1\right] = k_i \frac{n_{0A_i}^{n_i - 1}}{V^{n_i - 1}} t \tag{114}$$

Если задать время $t = \tau$, то при условии, что реагируют одинаковые относительные количества исходных веществ $x = x_\tau$ при различных n_{0A_i}, логарифмируя уравнение (114), найдем

$$\lg \tau = -(n_i - 1)\lg n_{0A_i} + \lg \frac{V^{n_i - 1}}{k_i(n_i - 1)}\left[\frac{1}{(1 - x_\tau)^{n_i - 1}} - 1\right] \tag{115}$$

Построив график в координатах $\lg \tau - \lg n_{0A_i}$, получим прямую, тангенс угла наклона которой будет равен $(n_i - 1)$, а отрезок по оси ординат

$$\lg \frac{V^{n_i - 1}}{k_i(n_i - 1)}\left[\frac{1}{(1 - x_\tau)^{n_i - 1}} - 1\right]$$

Таким образом легко определить величины n_i и k_i.

Подобрав такие два значения x_1 и x_2, соответствующие временам t_1 и t_2, при которых

$$1/(1 - x_1) = [1/(1 - x_2)]^2 \tag{116}$$

и подставляя каждое из них в уравнение (114), а затем деля одно выражение на другое, получим

$$\frac{1}{(1 - x_2)^{n_i - 1}} + 1 = \frac{t_1}{t_2} \tag{117}$$

откуда

$$n_i = 1 + \lg[t_1/(t_1 + t_2)]\,[\lg(1 - x_2)]^{-1} \tag{118}$$

2*

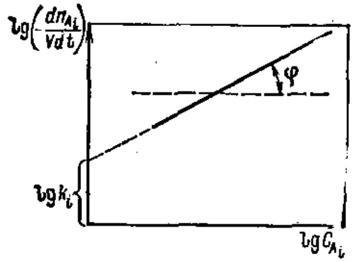


Рис. 5. Графическое определение порядка реакции по заданному веществу.

Время τ можно выбрать таким, в течение которого вещество превращается наполовину, т. е. $x=1/2$. Этот метод расчета порядка реакции по времени полураспада был рассмотрен в § 6 гл. I.

Определить порядок реакции можно и другим путем. Реакцию проводят два раза, задавая различные начальные значения концентраций. Причем реакцию не обязательно оба раза начинать сначала. Можно, определяя концентрацию данного вещества в каждый данный момент, принять какой-либо из этих моментов за нулевой и концентрацию вещества в этот момент — за исходную, а концентрацию в другой момент — за конечное значение, соответствующее концу интервала времени.

Тогда, считая объем постоянным, можно записать два уравнения скорости

$$-dn'_{A_i}/Vdt = k_i c'^{n_i}_{A_i} \tag{119}$$

$$-dn''_{A_i}/Vdt = k_i c''^{n_i}_{A_i} \tag{120}$$

Разделив уравнение (119) на (120), получим

$$\left(dn'_{A_i}/dt\right)/\left(dn''_{A_i}/dt\right) = c'_{A_i}/c^{n_i}_{A_i} \tag{121}$$

Логарифмируя и решая относительно n_i, найдем

$$n_i = \frac{\lg\left(dn'_{A_i}/dt\right) - \lg\left(dn''_{A_i}/dt\right)}{\lg c'_{A_i} - \lg c''_{A_i}} \tag{122}$$

Дифференциалы можно заменить на конечные разности:

$$n_i = \frac{\lg\left(\Delta n'_{A_i}/\Delta t\right) - \lg\left(\Delta n''/\Delta t\right)}{\lg c'_{A_i} - \lg c''_{A_i}} \tag{123}$$

Уравнение (123) позволяет определить порядок реакции по веществу A_i. Как видно, для этого надо определить изменение чисел молей $\Delta n'_{A_i}$ и $\Delta n''_{A_i}$ за интервал времени Δt. Концентрации c'_{A_i} и c''_{A_i} нужно брать средние для заданного интервала времени. Таким путем можно определить порядки реакции по всем веществам. Сумма их даст общий порядок.

Кроме того, порядок реакции по каждому продукту можно определить по уравнению (112) графически. Если на вертикальной оси отложить $\lg(-dn_{A_i}/Vdt)$, а на горизонтальной $\lg c_{A_i}$, то получим прямую, тангенс угла наклона которой будет равен порядку

по данному веществу (рис. 5). Для построения такой кривой необходимо определить скорость реакции $-dn_{A_i}/Vdt$ графически дифференцированием кривой $n_{A_i} = f(t)$ и концентрацию в каждый момент времени.

Общий порядок реакции можно определить еще и следующим способом. Возьмем все исходные вещества в эквивалентных количествах. Тогда, если исходное число молей вещества A_1 равно n_0, исходное число молей любого исходного вещества A_i будет равно $\nu_i n_0/\nu_1$. К моменту времени t число молей любого исходного вещества будет равно $n_{A_i} = \nu_i(n_0 - x)/\nu_1$ и скорость реакции запишется в виде

$$dx/dt = k'(n_0 - x)^n$$

где $k' = k\nu_2^{n_2}\dots\nu_n^{n_k}/V^{n-1}\nu_1^{n-n_1}$; $n = n_1 + n_2 + \dots + n_k$ — общий порядок реакции.

Если построить график зависимости $\lg(dx/dt)$ от $\lg(n_0 - x)$, то по тангенсу угла наклона этой прямой легко определить общий порядок реакции, а по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, — константу k. Этот метод применяется редко, так как графическое дифференцирование сопряжено со значительными ошибками.

§ 13. Влияние температуры на скорость реакции

Скорость химической реакции обычно растет с повышением температуры. Как показывает опыт, при повышении температуры на 10 градусов скорость реакции возрастает в 2—4 раза. Для характеристики зависимости скорости химической реакции от температуры был введен *температурный коэффициент скорости* реакции γ; этот коэффициент есть отношение констант скоростей химических реакций при температуре $T + 10$ и T:

$$\gamma = k_{T+10}/k_T \tag{124}$$

Для многих реакций этот коэффициент близок к 3. Следовательно, при изменении температуры на 100 градусов скорость реакции изменяется в $3^{10} = 59\,049$ раз. Пользуясь температурным коэффициентом, можно рассчитывать константы скорости реакции при различных температурах.

Логарифмируя выражение (124), получаем

$$\lg k_{T+10} - \lg k_T = \lg \gamma \tag{125}$$

Разделив это равенство на $\Delta T = 10$ и обозначив $\lg k_{T+10} - \lg k_T$ через $\Delta \lg k$, получим

$$\Delta \lg k/\Delta T = \lg \gamma/10 \tag{126}$$

Считая, что в пределах 10 градусов температурный коэффициент остается постоянным, выражение (126) можно записать

$$d \lg k/dT = \lg \gamma/10 \tag{127}$$

После интегрирования выражение (127) примет вид

$$\lg (k_{T_2}/k_{T_1}) = (T_2 - T_1) \lg (\bar{\gamma}/10) \quad (128)$$

где $\bar{\gamma}$ — средний температурный коэффициент в температурном интервале $T_2 - T_1$.

Строго обоснованную зависимость константы скорости химической реакции от температуры можно найти, пользуясь уравнением изохоры или изобары реакции. Без индексов, характеризующих условия протекания процесса, уравнения изохоры и изобары запишутся одинаково

$$d \ln K/dT = Q/RT^2 \quad (129)$$

где K — константа химического равновесия; Q — теплота химической реакции; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Подставляя вместо константы равновесия отношение констант скоростей, получим

$$\frac{d \ln k_1/k_2}{dt} = \frac{Q}{RT^2} \quad (130)$$

или

$$(d \ln k_1 - d \ln k_2)/dT = Q/RT^2 \quad (131)$$

Запишем теплоту реакции как разность двух величин

$$Q = A_1 - A_2$$

Тогда выражение (131) можно переписать в виде

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{A_1}{RT^2} - \frac{A_2}{RT^2} \quad (132)$$

С точностью до постоянной величины B можно считать, что слагаемые правой и левой части уравнения (132) равны попарно:

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{A_2}{RT^2} + B \quad (133)$$

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{A_1}{RT^2} + B \quad (134)$$

Опыт показал, что $B = 0$. Поэтому, отбрасывая индексы, уравнения (133) и (134) можно записать

$$d \ln k/dT = A/RT^2 \quad (135)$$

Это уравнение, получившее название *уравнения Аррениуса*, показывает зависимость константы скорости реакции от температуры T. Величина A по размерности должна быть энергией; она называется *энергией активации*. Ее можно определить как избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которым должны обладать молекулы, чтобы вступать в химическую реакцию. Точнее физический смысл этой величины будет раскрыт ниже.

Уравнение (135) можно легко проинтегрировать. Взяв неопределенный интеграл и принимая, что A есть величина постоянная, получим

$$\ln k = [-A/(RT)] + \ln C \quad (136)$$

где $\ln C$ — константа интегрирования.

Если в качестве переменных выбрать $\lg k$ и $1/T$ и значения их отложить на координатных осях (рис. 6), то графически уравнение (136) выразится прямой линией. Отрезок, который отсекает эта прямая на оси ординат, соответствует $\lg C$, а тангенс угла наклона кривой

$$\operatorname{tg} \varphi = -A/R \quad (137)$$

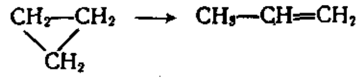
Равенство (137) позволяет определить энергию активации химической реакции.

Потенцируя уравнение (136), получаем

$$k = Ce^{-A/RT} \quad (138)$$

Из этого уравнения видно, что константами, характеризующими реакцию, являются предэкспоненциальный множитель C и энергия активации A. Чем больше A, тем меньше при данном C скорость химической реакции.

На рис. 7 показана зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры для реакции дециклизации циклопропана



Эта реакция протекает по уравнению первого порядка; энергия активации, найденная по тангенсу угла наклона прямой, равна 272,14 кДж/моль. Зависимость константы скорости этой реакции от температуры может быть выражена уравнением

$$k = 2 \cdot 10^{15} \exp(-272{,}14/RT)$$

Если выражение (135) проинтегрировать в пределах от T_1 до T_2, получим

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{A}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (139)$$

где k_1 и k_2 — константы скорости химической реакции при температурах T_1 и T_2 соответственно.

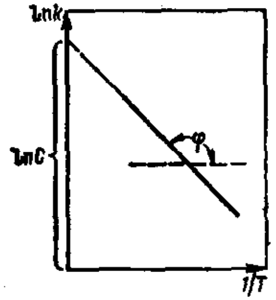


Рис. 6. Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры.

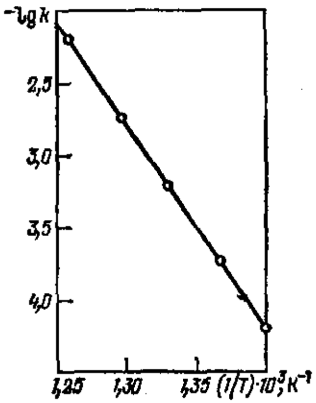


Рис. 7. Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры для реакции дециклизации циклопропана по данным Корнера и Пиза [A = 272,14 кДж/моль; $k = 2 \cdot 10^{-15} \exp(-272{,}14/RT)$].

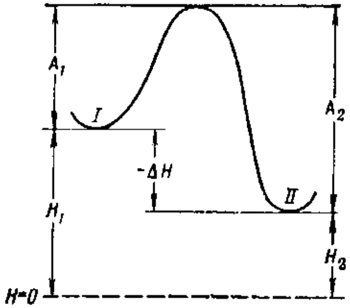


Рис. 8. Схема энергетических переходов при химической реакции.

Таким образом, зная константу скорости k_1 при какой-нибудь температуре T_1, по уравнению (139) можно рассчитать константу скорости k_2 для температуры T_2.

Энергию активации можно определить и не зная констант скоростей. Отношение скоростей реакции при двух температурах можно в общем виде записать следующим образом:

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{k_1 f(c)}{k_2 f(c)} \qquad (140)$$

Если реакцию проводят так, что концентрации участников при двух температурах одинаковы, то

$$w_1/w_2 = k_1/k_2 \qquad (141)$$

Из формулы (139)

$$A = \frac{R \ln (k_2/k_1)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

поэтому

$$A = \frac{R \ln (w_1/w_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \qquad (142)$$

Экспериментально определяя скорости реакции w_1 и w_2 для двух температур T_1 и T_2 при условии, что концентрации реагирующих веществ при этих двух температурах одинаковы, по формуле (142) можно определить энергию активации. Такой расчет представляет большой интерес, так как может явиться одним из методов проверки справедливости предлагаемого кинетического уравнения. Если значение энергии активации, найденное из зависимости $\lg k$ от $1/T$, совпадает со значением энергии активации, найденной по уравнению (142), это свидетельствует о справедливости предлагаемого кинетического уравнения.

Интересно рассмотреть связь энергии активации с тепловым эффектом реакции. Химическую реакцию, протекающую при $p = \text{const}$, можно представить как переход системы из энергетического состояния I в состояние II с теплотой ΔH. На рис. 8 видно, что переход из состояния I в состояние II возможен при затрате энергии A_1, а обратный переход — при затрате энергии A_2. При осуществлении реакции в прямом направлении выделяется энергия $-\Delta H = A_2 - A_1$. Величина $-\Delta H$ равна разности энтальпий исходных и конечных продуктов реакции: $-\Delta H = H_1 - H_2$, отсчитываемых от некоторого уровня, принятого за нулевой $H = 0$.

14. Тепловой взрыв

Если экзотермическая реакция (например, горение) протекает в замкнутом объеме, выделяющаяся в окружающую среду теплота может оказаться меньше теплоты реакции. Это приведет к саморазогреву реагирующей смеси, а следовательно, к возрастанию скорости реакции. Явление перехода реакции к нестационарному, прогрессивно ускоряющемуся выгоранию смеси, получило название *теплового взрыва*.

Представим себе замкнутый сосуд, заполненный горючей смесью. Пусть температура смеси будет T_0, а концентрация горючего c. Выделяющееся при реакции тепло передается стенкам сосуда и через последние попадает в окружающую среду, температура которой в начале процесса также равна T_0. Характер процессов, сопровождающих горение смеси, легче всего представить с помощью показанной на рис. 9 диаграммы. По оси абсцисс отложены значения температуры, а по оси ординат — теплоты, выделяющейся или отводимой в единицу времени от сосуда.

Кривая *1* показывает зависимость от температуры теплоты, выделяющейся за счет химической реакции при адиабатическом процессе. Эта кривая должна быть похожа на кривую зависимости скорости химической реакции от температуры; кривая *2* отражает зависимость количества отводимого тепла от температуры при начальной температуре T_0. Кривая теплоотдачи всегда имеет меньшую кривизну, чем кривая тепловыделения за счет химического процесса, и поэтому с достаточной степенью точности в небольшом интервале температур может быть изображена в виде прямой. Если начальную температуру повышать, то путем параллельного переноса можно перевести кривую *2* в положение *2'* и *2''*.

В стационарном состоянии количество выделяющегося и отводимого тепла в единицу времени должно быть равно. Как видно из рис. 9, таких стационарных состояний может быть или два (точки I и II пересечения кривых *1* и *2*), или одно (точка *B*), или ни одного (кривая *2*), т. е. число наблюдающихся стационарных состояний зависит от начальной температуры T_0. В случае, если для системы возможны два стационарных состояния, только одно из них, (а именно I), как легко увидеть из рисунка, соответствует устойчивому равновесию.

Действительно, в области ниже точки I количество тепла, выделяющегося в единицу времени в результате реакции, больше, чем количество отводимого тепла, следовательно, система в таком состоянии через некоторое время за счет саморазогрева вновь

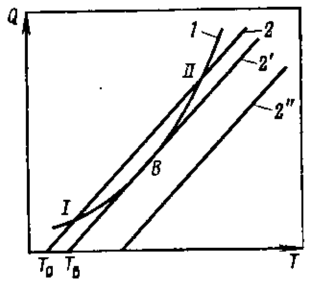


Рис. 9. Зависимость от температуры количества тепла, выделяющегося или отводимого в единицу времени от сосуда, в котором происходит химическая реакция.

попадет в точку I. Если система находится в состояниях, расположенных выше точки I, то выделение тепла в сосуде в единицу времени при этом будет меньше, чем теплоотдача в единицу времени в окружающую среду, и, следовательно, система начнет охлаждаться и вернется в состояние, характеризуемое точкой I.

Необходимо заметить, что система, выведенная из состояния II, не вернется в него, т. е. состояние II является состоянием неустойчивого равновесия. Действительно, если состояние системы описывается точками, расположенными ниже точки II, то тепловыделение меньше, чем теплоотдача, реакционная система охлаждается и, следовательно, состояние системы удаляется от точки II; если же состояние системы описывается точками, расположенными выше точки II, тепловыделение в сосуде больше, чем его теплоотдача, поэтому система будет разогреваться, т. е. ее состояние будет все больше удаляться от точки II. Если постепенно повышать начальную температуру T_0, то при T_B для системы возможно только одно стационарное состояние, отвечающее точке B. Если начальная температура больше T_B, то стационарный процесс становится невозможным. Количество выделяющегося в единицу времени тепла будет больше количества тепла, отдаваемого окружающей среде, и процесс будет протекать только как нестационарный с саморазогревом и увеличением скорости течения процесса. Условие, отвечающее точке B, обычно называют *критическим условием воспламенения*. Условия воспламенения (в частности, температура воспламенения) зависят от природы горючей смеси, ее концентрации, материала стенок и формы сосуда, природы внешней среды, так как от всех этих условий в свою очередь зависит тепловой режим процесса.

Количество тепла Q, выделяющегося в единицу времени в сосуде, где протекает экзотермический процесс, равно

$$Q = w\bar{Q}V \qquad (143)$$

где w — скорость химического процесса; $\bar{Q}$ — тепловой эффект химической реакции (термохимическая теплота); V — объем сосуда.

Скорость химической реакции можно записать как функцию температуры и концентраций реагирующих веществ:

$$w = ke^{-E/RT}w_c(c) \qquad (144)$$

где $w_c(c)$ — некоторая функция концентрации реагирующих веществ.

Рассмотрим кинетику процесса при сравнительно низких температурах, когда выгорание смеси незначительно. Тогда величину

$$kw_c(c)\,V\bar{Q} = B \qquad (145)$$

можно считать постоянной. Следовательно, выражение (143) можно записать

$$Q_1 = Be^{-E/RT} \qquad (146)$$

Количество тепла, отдаваемого сосудом окружающей среде, будет равно

$$Q_2 = \alpha S\,(T - T_0) \qquad (147)$$

где α — суммарный коэффициент теплоотдачи; S — поверхность сосуда.

При достижении стационарного состояния

$$Q_1 = Q_2 \qquad (148)$$

На основании равенств (146) и (147)

$$Be^{-E/RT} = L\,(T - T_0) \qquad (149)$$

где $L = \alpha S$ — постоянная величина.

В точке B касания кривых выделения и отвода тепла должны выполняться равенства:

$$Q_1 = Q_2$$

и

$$dQ_1/dT = dQ_2/dT \qquad (150)$$

или, что то же самое:

$$B\exp\left(-E/RT_B\right) = L\,(T_B - T_0) \qquad (151)$$

и

$$\left(BE/RT_B^2\right)\exp\left(-E/RT_B\right) = L \qquad (152)$$

Подставляя (151) в (152), получим

$$\frac{E}{RT_B^2}(T_B - T_0) = 1 \qquad (153)$$

или

$$T_B^2 - \frac{E}{R}T_B + \frac{E}{R}T_0 = 0 \qquad (154)$$

Из уравнения (154) находим значение температуры воспламенения

$$T_B = \frac{E}{2R}\left(1 - \sqrt{1 - \frac{4R}{E}T_0}\right) \qquad (155)$$

Корень со знаком плюс у радикала отбрасываем, поскольку он соответствует области высоких температур, которую, как недостижимую в обычных процессах, нет смысла рассматривать.

Из формулы видно, что воспламенение может происходить в определенном интервале температур окружающей среды

$$0 \leqslant T_0 \leqslant E/4R \qquad (156)$$

Температура воспламенения тогда будет иметь максимальное значение, когда радикал в формуле (155) станет равным нулю, т. е. когда $T_0 = E/4R$. Из формулы (155) получаем

$$T_{B_{\text{макс}}} = E/2R \qquad (157)$$

При температурах окружающей среды выше $T_0 = E/4R$ расположена область «теплового взрыва», в которой стационарное течение реакции невозможно.

Как видно из системы уравнений (151), (152), при заданных величинах B, L и E возможно только одно значение критической температуры воспламенения T_B при вполне определенном значении T_0. Пользуясь этой системой уравнений, можно выразить значение критической температуры воспламенения через B, L и E. Значение T_B можно найти графическим решением. Тогда величина T_0 однозначно определяется первым из этих уравнений.

КИНЕТИКА ГОМОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ПОТОКЕ

§ 15. Режимы вытеснения и перемешивания

Крупнотоннажные химические процессы обычно осуществляют в потоке, т. е. в струе газа, проходящей через реактор с заданной температурой. Последний может быть пустым или со слоем зерненого катализатора. Примерами реакций, осуществляемых в потоке в широких технических масштабах, являются крекинг нефтепродуктов, гидрокрекинг, каталитическое алкилирование, полимеризация, гидро- и дегидрогенизация углеводородов, дегидратация спиртов, гидратация олефинов, галогенирование, нитрование оксидами азота, синтез аммиака, контактный способ получения серной кислоты, каталитический риформинг и т. п.

Проведение реакций в потоке обеспечивает непрерывность процесса, высокую эффективность использования реакторов, создает большие возможности для регулирования и автоматизации процесса. Многие технически важные реакции при изучении их кинетики в лабораторных условиях проводят также в потоке.

Малотоннажные процессы, а также некоторые процессы, проходящие опытную проверку, чаще проводят в реакторах периодического действия с однократной загрузкой исходных веществ. Реакции в потоке можно классифицировать по режимам проведения. Предельными режимами являются: режим идеального вытеснения и режим идеального перемешивания. На практике могут реализоваться и промежуточные режимы.

Режим идеального вытеснения, осуществляемый в трубчатых реакторах, характеризуется тем, что в потоке реагирующего газа отсутствует продольное и поперечное перемешивание.

Режим идеального перемешивания характеризуется тем, что в результате интенсивного перемешивания концентрации всех реагирующих веществ в любой точке реактора равны их концентрациям на выходе из реактора.

Очевидно, что строгая реализация идеальных режимов очень затруднительна, и поэтому химические процессы в потоке в действительности протекают или по режимам, близким к идеальным, или по смешанным. Изменение концентрации одного из реагирующих веществ вдоль потока в реакторе при двух идеальных режимах ведения процесса показано на рис. 10.

Реакторы, в которых происходят химические реакции в потоке, являются частным случаем открытых систем.

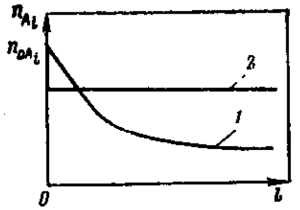


Рис. 10. Изменение числа молей n_{A_i} реагирующего вещества вдоль реактора длины l:
1 — режим идеального вытеснения; 2 — режим идеального перемешивания (n_{0A_i} — число молей вещества A_i, подаваемых в начало реакционной зоны в единицу времени).

Кинетические уравнения процессов в потоке вследствие того, что их обычно проводят при постоянном давлении и они сопровождаются в большинстве случаев изменением объема участвующих в реакции веществ, должны отличаться от обычных кинетических уравнений, приведенных выше и выведенных для условия постоянного объема. Кроме того, метод расчета констант скоростей реакций, идущих в потоке, должен быть иным из-за трудности определения времени пребывания реагирующих веществ в зоне реакции (так называемого *времени контакта*).

Общие уравнения кинетики химических процессов в потоке можно получить, как это было показано Г. М. Панченковым, пользуясь методами гидродинамики. Этот прием интересен и важен в том отношении, что позволяет рассчитывать динамику как стационарных, так и нестационарных процессов. Полученные общие уравнения позволяют рассчитывать скорости как гомогенных реакций любых порядков и любой сложности (необратимых, обратимых, параллельных, последовательных, автокаталитических, цепных и др.), так и гетерогенных (см. гл. X, § 16).

§ 16. Общее уравнение динамики и скорости химической реакции, протекающей в потоке в режиме идеального вытеснения

Общим уравнением динамики химической реакции *, протекающей в потоке в режиме идеального вытеснения, является уравнение, выражающее закон сохранения вещества. Это уравнение в теоретической физике называют *уравнением неразрывности*, а в технике — *уравнением материального баланса*.

Будем рассматривать поток химически реагирующих веществ, проходящий через сечение l_1 и l_2, находящиеся на расстоянии Δl (рис. 11). В потоке происходит химическая реакция

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots + \nu_k A_k = \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \cdots + \nu_k' A_k' \qquad (a)$$

Для простоты расчетов будем считать температуру в реакторе постоянной. Переносом вещества за счет диффузии и действием

* При описании химических процессов в потоке в режиме вытеснения необходимо учитывать не только протекание реакции во времени, но и перемещение веществ вдоль координат пространства реактора. Поэтому уравнения, описывающие химические процессы в потоке в нестационарных условиях, содержат не менее двух переменных (для одномерного потока) — время и координату. Эти уравнения носят название *уравнений химической динамики*.

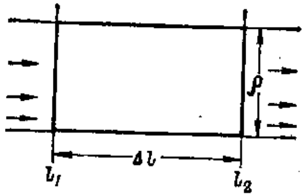


Рис. 11. Поток вещества в трубке.

диссипативных сил, т. е. вязкости и теплопроводности, пренебрежем. Зададим площадь сечения потока, равной ρ. Сначала запишем уравнение материального баланса словами:

Количество вещества A_i, входящего в сечение l_1 за время Δt	—	Количество вещества A_i, выходящего из сечения l_2 за время Δt	=
= Количество вещества A_i, прореагировавшего за время Δt в объеме $\rho\,\Delta l$	+	Количество вещества A_i, оставшегося за время Δt в объеме $\rho\,\Delta l$	(158)

Пусть линейная скорость потока в любом сечении будет u, а концентрация вещества A_i в любом сечении c_{A_i}. Эти величины в общем случае являются переменными, т. е. в каждом заданном сечении имеют разное числовое значение. Тогда за единицу времени через сечение l_1 пройдет объем, равный $u\rho|l_1$, а через сечение l_2 соответственно $u\rho|l_2$. Если это величины умножить на мольно-объемную концентрацию* вещества A_i в каждом данном сечении, то мы найдем число молей вещества A_i, проходящего за единицу времени сечения l_1 и l_2.

Умножив эти величины на Δt, получим величины, стоящие в левой части уравнения материального баланса, т. е. количество вещества A_i, проходящего сечение l_1 и l_2 за время Δt.

Обозначим y_{A_i} количество вещества A_i, реагирующего к моменту времени t в любом заданном объеме V. Тогда количество вещества A_i, реагирующего к моменту времени t в объеме $\rho\Delta l$ будет равно $(y_{A_i}/V)\rho\Delta l$. Количества вещества A_i, прореагировавшего к моментам времени t_1 и t_2 в объеме $\rho\Delta l$, будут равны

$$\frac{y_{A_i}}{V}\rho\,\Delta l\,|_{t_1} \quad \text{и} \quad \frac{y_{A_i}}{V}\rho\,\Delta l\,|_{t_2}$$

а количество вещества, прореагировавшего за время Δt в объеме $\rho\Delta l$, будет равно

$$\frac{y_{A_i}}{V}\rho\,\Delta l\,|_{t_2} - \frac{y_{A_i}}{V}\rho\,\Delta l\,|_{t_1}$$

Количества вещества A_i, оставшегося (непрореагировавшего) в объеме $\rho\Delta l$ к моментам времени t_1 и t_2, будут равны соответственно $c_{A_i}\rho\Delta l\,|_{t_1}$ и $c_{A_i}\rho\Delta l\,|_{t_2}$. Тогда количество вещества A_i, оставшегося в объеме $\rho\Delta l$ за время Δt, будет равно $c_{A_i}\rho\Delta l\,|_{t_2} - c_{A_i}\rho\Delta l\,|_{t_1}$.

* Концентрация может быть выражена в любых единицах массы на единицу объема, но при рассмотрении кинетики химических реакций ее удобнее выражать числом молей в единице объема.

Подставляя найденные таким образом величины в уравнение материального баланса (158), получим

$$u\rho c_{A_i}\Delta t\,|_{l_1} - u\rho c_{A_i}\Delta t\,|_{l_2} = \frac{y_{A_i}}{V}\rho\,\Delta l\,|_{t_2} - \frac{y_{A_i}}{V}\rho\,\Delta l\,|_{t_1} + c_{A_i}\rho\,\Delta l\,|_{t_2} - c_{A_i}\rho\,\Delta l\,|_{t_1} \qquad (159)$$

Деля правую и левую части равенства (159) на $\Delta l\Delta t$ и сокращая ρ (считая его для простоты постоянным), находим

$$\frac{uc_{A_i}\big|_{l_1} - uc_{A_i}\big|_{l_2}}{\Delta l} = \frac{y_{A_i}\big|_{t_2} - y_{A_i}\big|_{t_1}}{V\,\Delta t} + \frac{c_{A_i}\big|_{t_2} - c_{A_i}\big|_{t_1}}{\Delta t} \qquad (160)$$

Переходя к пределу при $\Delta l \to 0$ и $\Delta t \to 0$, получим

$$-\frac{\partial\left(uc_{A_i}\right)}{\partial l} = \frac{\partial y_{A_i}}{V\,\partial t} + \frac{\partial c_{A_i}}{\partial t} \qquad (161)$$

Первое слагаемое в правой части равенства по физическому смыслу является истинной скоростью химической реакции w, поэтому уравнение (161) может быть записано в виде

$$-\partial\left(uc_{A_i}\right)/\partial l = w + \partial c_{A_i}/\partial t \qquad (162)$$

Это выражение и есть общее уравнение динамики гомогенного химического процесса, происходящего в потоке в режиме идеального вытеснения.

Пользуясь векторным обозначением, выражение (162) можно записать

$$-\operatorname{div}\left(c_{A_i}u\right) = w + \partial c_{A_i}/\partial t \qquad (163)$$

Уравнения (162) и (163) могут быть использованы для расчета нестационарных процессов.

Если количество исходных веществ, подаваемых в реакционную трубку, постоянно, в трубке к моменту, когда реагирующие вещества достигают конца реакционной зоны, устанавливается *стационарное состояние*. В стационарном состоянии концентрации в каждом данном сечении со временем не изменяются, т. е.

$$\partial c_{A_i}/\partial t = 0 \qquad (164)$$

Когда установится стационарное состояние, концентрации C_{Ai} и линейная скорость вещества u в заданном сечении трубки будут однозначно определяться только расстоянием l этого сечения от начала реакционной зоны:

$$c_{A_i} = \varphi(l)$$
$$u = \psi(l) \qquad (165)$$

Поэтому уравнения (162) и (163) для стационарного состояния запишутся следующим образом:

$$-d\left(c_{A_i}u\right)/dl = w$$
$$-\operatorname{div}\left(c_{A_i}u\right) = w \qquad (166)$$

Определим концентрацию i-го компонента так

$$c_{A_i} = n_{A_i}/V \tag{167}$$

где n_{A_i} — число молей вещества A_i, проходящего через заданное сечение в единицу времени; V — объем вещества, проходящего в единицу времени через это сечение.

Линейную скорость можно выразить

$$u = V/\rho \tag{168}$$

Подставляя (167) и (168) в первое уравнение (166), находим

$$-\frac{1}{\rho}\frac{dn_{A_i}}{dl} = w \tag{169}$$

Но $n_{A_i} = n_{0A_i}(1-x)$ (где n_{0A_i} — число молей вещества A_i, поступающего в единицу времени в начало реакционной зоны; x — количество вещества A_i, прореагировавшего на расстоянии l от начала реакционной зоны, выраженное в долях от исходного количества), поэтому

$$-dn_{A_i}/dl = n_{0A_i}(dx/dl) \tag{170}$$

Подставляя (170) в (169), получим

$$n_{0A_i}(dx/\rho dl) = w \tag{171}$$

Это — уравнение кинетики любой химической реакции, происходящей в потоке в режиме идеального вытеснения в общем виде.

Пользуясь основным постулатом химической кинетики, выражение (171) для необратимых реакций можно записать в виде

$$n_{0A_i}\frac{dx}{\rho\, dl} = kc_{A_1}^{n_1}c_{A_2}^{n_2}\ldots c_{A_k}^{n_k} \tag{172}$$

а для обратимых реакций оно запишется следующим образом:

$$n_{0A_i}\frac{dx}{\rho\, dl} = k_1c_{A_1}^{n_1}c_{A_2}^{n_2}\ldots c_{A_k}^{n_k} - k_2c_{A_1'}^{n_1'}c_{A_2'}^{n_2'}\ldots c_{A_k'}^{n_k'} \tag{173}$$

где k_1 и k_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций.

Для интегрирования уравнений (172) и (173) необходимо выразить концентрации как функции l. Это особенно легко сделать для идеальных газов. В этом случае

$$V = \left(\sum nRT\right)/p \tag{174}$$

и, следовательно

$$c_{A_i} = n_{0A_i}(1-x)\,p/\sum nRT \tag{175}$$

где Σn — общее число молей всех участников реакции (как исходных, так и конечных продуктов), проходящих в единицу времени через заданное сечение*; p — общее давление смеси всех газов.

Давление p в общем случае будет функцией расстояния l от начала реакционной зоны, т. е.

$$p = f(l) \tag{176}$$

Для интегрирования уравнений (172) и (173) эта функция должна быть задана. Найти вид этой функции легко, так как давление в начале и в конце реакционной зоны в лабораторных и технических реакционных аппаратах известно. Чаще всего перепад давления Δp от начала реакционной зоны к ее концу невелик, и, следовательно, в этом случае значением Δp можно пренебречь, а величину p рассматривать как постоянную.

Если реагирующий газ сильно разбавлен инертным газом, так что изменением объема, происходящим вследствие химической реакции, можно пренебречь, или химическая реакция протекает без изменения объема, или реакция протекает в потоке жидкости, то (так как объемная скорость будет постоянной величиной) при постоянном p

$$du/dl = 0 \tag{177}$$

Поэтому уравнение (166) запишется в виде

$$-u\left(dc_{A_i}/dl\right) = w \tag{178}$$

Подставляя в (178) значение производной dc_{A_i}/dl с учетом (177), находим

$$-dn_{A_i}/\rho\, dl = w \tag{179}$$

Как видно, уравнение (179) по форме похоже на уравнение (169): при выводе уравнения (169) объем газа V, протекающего в единицу времени через заданное сечение, принимался зависящим от расстояния l от начала реакционной зоны, а при выводе уравнения (179) этот объем принимался постоянным.

---

* Для реакции (а) при условии, что концентрации конечных продуктов в начальный момент времени равны нулю

$$\sum n = n_{0A_i}(\alpha + \beta x)$$

причем

$$\alpha = \frac{n_{0A_1}}{n_{0A_i}} + \frac{n_{0A_2}}{n_{0A_i}} + \ldots + \frac{n_{0A_k}}{n_{0A_i}}$$

$$\beta = \frac{n_1'}{n_i} + \frac{n_2'}{n_i} + \ldots + \frac{n_k'}{n_i} - \frac{n_1}{n_i} - \frac{n_2}{n_i} - \ldots - \frac{n_k}{n_i}$$

где n_{0A_i} — число молей вещества A_i, поступающего в единицу времени в начало реакционной зоны; n_i и n_i' — стехиометрические коэффициенты исходных A_i и конечных A_i' продуктов реакции.

В выражениях (172), (173) и (179) величину ρdl можно заменить на элемент объема dV пространства, где протекает реакция, т. е. можно записать

$$\rho\, dl = dV \tag{180}$$

Указанная замена позволяет использовать уравнения (172), (173) и (179) для расчета объема реактора, необходимого для осуществления заданной степени превращения x. Очевидно, что для такого расчета необходимо заранее определить константы скоростей данной реакции.

Для неизотермического процесса (что часто наблюдается в промышленных реакторах) необходимо выразить с помощью уравнения Аррениуса константу скорости как функцию температуры и задать на основании экспериментальных данных зависимость температуры от расстояния вдоль трубки с начала реакционной зоны.

Ниже будет рассмотрено несколько примеров гомогенных газовых необратимых реакций.

§ 17. Необратимая реакция первого порядка

В общем виде такую реакцию можно записать

$$A \longrightarrow \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_k A_k$$

В этом случае уравнение (172) с учетом равенства (175) приобретает вид

$$n_{0A} \frac{dx}{\rho\, dl} = k \frac{(1-x)\, p}{(1+\beta x)\, RT} \tag{181}$$

Разделяя переменные, получаем:

$$\frac{1+\beta x}{1-x}\, dx = \frac{k\rho p}{n_{0A} RT}\, dl \tag{182}$$

или

$$\frac{dx}{1-x} + \beta \frac{x\, dx}{1-x} = \frac{k\rho p}{n_{0A} RT}\, dl \tag{183}$$

Прибавляя и вычитая единицу в числителе второго слагаемого левой части, имеем:

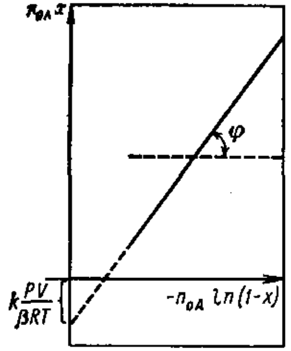
$$\frac{dx}{1-x} - \beta \frac{1-x-1}{1-x}\, dx = \frac{k\rho p}{n_{0A} RT}\, dl \tag{184}$$

или

$$\frac{dx}{1-x} - \beta\, dx + \beta \frac{dx}{1-x} = \frac{k\rho p}{n_{0A} RT}\, dl \tag{185}$$

или

$$(1+\beta) \frac{dx}{1-x} - \beta\, dx = \frac{k\rho p}{n_{0A} RT}\, dl \tag{186}$$



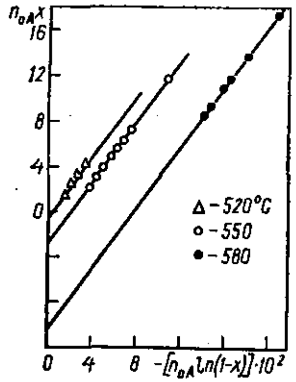


Рис. 12. Зависимость $n_{0A}x$ от $-n_{0A}\ln(1-x)$ для реакции первого порядка, протекающей в потоке.

Рис. 13. Кинетика термического крекинга *н*-гексадекана в потоке (по данным Г. М. Панченкова и В. Р. Баранова).

Интегрируя это выражение в пределах от 0 до x и соответственно от 0 до l, получим

$$-(1+\beta)\ln(1-x) - \beta x = \frac{k\rho p}{n_{0A} RT}\, l \tag{187}$$

откуда

$$k = n_{0A} \frac{RT}{pV} [-(1+\beta)\ln(1-x) - \beta x] \tag{188}$$

где $V = \rho l$ — объем реакционного пространства.

Для реакции $A_1 \rightarrow A_2$, так как $\beta = 0$, уравнение (188) запишется

$$k = n_{0A} \frac{RT}{pV} \ln \frac{1}{1-x} \tag{189}$$

Из сопоставления уравнений (189) и (13) вытекает

$$n_{0A}(RT/pV) = 1/t$$

т. е. время пребывания вещества в реакционной зоне, или время контакта, для данного случая

$$t = pV/n_{0A}RT \tag{190}$$

Проверить применимость уравнения (188) к опытным данным и определить значение констант удобнее всего следующим образом. Запишем уравнение (188) в виде

$$n_{0A}x = -n_{0A} \frac{1+\beta}{\beta} \ln(1-x) - k \frac{pV}{\beta RT} \tag{191}$$

Тогда, если выбрать в качестве переменных $z = n_{0A}x$ и $y = -n_{0A}\ln(1-x)$, уравнению (191) будет соответствовать прямая на рис. 12.

Этому уравнению подчиняется кинетика реакции термического крекинга *н*-гексадекана, если о ней судить по количеству непревращенного *н*-гексадекана при различных скоростях его подачи в реакционную зону (рис. 13).

Прямая отсекает по оси ординат отрезок, равный $-kpV/\beta RT$ тангенс угла наклона прямой $\operatorname{tg}\varphi = (1+\beta)/\beta$
Отсюда легко определяется β. Зная β, нетрудно рассчитать k.

§ 18. Необратимая реакция второго порядка

Допустим, что в потоке протекает реакция $A + B \to C + D$. Если число молей веществ A и B, подаваемых в единицу времени в начало реакционной зоны, составляет соответственно n_{0A} и n_{0B}, уравнение (172) с учетом равенства (175) приобретает вид

$$\frac{dx}{dl} = k\rho\,\frac{p}{R^2T^2}\,\frac{(1-x)(n_{0B}-n_{0A}x)}{(n_{0A}+n_{0B})^2} \qquad (192)$$

После разделения переменных и интегрирования получим

$$k = \frac{(n_{0A}+n_{0B})^2}{n_{0A}-n_{0B}}\,\frac{R^2T^2}{Vp^2}\ln\frac{n_{0B}(1-x)}{(n_{0B}-n_{0A}x)} \qquad (193)$$

Если исходные концентрации обоих веществ одинаковы, уравнение (172) с учетом равенства (175) после интегрирования дает

$$k = 4n_{0A}\,\frac{R^2T^2}{Vp^2}\,\frac{x}{1-x} \qquad (194)$$

§ 19. Обратимая реакция первого порядка $A_1 \rightleftarrows A_2$

Обратимую реакцию формально можно рассматривать так же, как и необратимую, считая, что реагирует не все исходное число молей n_{0A}, а разность между исходным числом и тем, которое остается непрореагировавшим к моменту равновесия. В этом случае уравнение (173) с учетом равенства (175) приобретает вид

$$\frac{dx}{\rho\,dl} = k\,\frac{1-n_{\infty A_1}-x}{n_{0A_1}RT} \qquad (195)$$

Здесь

$$n_{\infty A_1} = n'_{\infty A_1}/n_{0A_1}$$

где $n'_{\infty A_1}$ — число молей вещества A_1, образующегося к моменту равновесия.

После интегрирования получим

$$k = n_{0A_1}\frac{RT}{pV}\ln\frac{1-n_{\infty A_1}}{1-n_{\infty A_1}-x} \qquad (196)$$

В этом равенстве $k = k_1 + k_2$ (k_1 и k_2 — константы скоростей прямой и обратной реакции).

§ 20. Обратимая реакция второго порядка $A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C + D$

В случае обратимой реакции второго порядка уравнение (173), если в начальный момент времени имеются налицо только вещества A и B, с учетом равенства (175) приобретает вид

$$\frac{dx}{\rho dl} = k_1\frac{p^2}{R^2T^2}\,\frac{(1-x)(n_{0B}-n_{0A}x)}{(n_{0A}-n_{0B})^2} - k_2\frac{p^2}{R^2T^2}\,\frac{n_{0A}x^2}{(n_{0A}+n_{0B})^2} \qquad (197)$$

где n_{0A} и n_{0B} — число молей веществ A и B, поступающих в начало реакционной зоны в единицу времени.

После интегрирования находим

$$k_1 - k_2 = (n_{0A}-n_{0B})^2\frac{R^2T^2}{p^2V(m_1-m_2)}\ln\frac{m_2(m_1-x)}{m_1(m_2-x)} \qquad (198)$$

где

$$m_{1,2} = \frac{n_{0A}-n_{0B} \pm \sqrt{(n_{0A}-n_{0B})^2K^2 - 4n_{0A}n_{0B}K(K-1)}}{2n_{0A}(K-1)}$$

$$K = k_1/k_2$$

§ 21. Последовательная реакция в потоке

Задача расчета констант скоростей гомогенной последовательной необратимой реакции, проводимой в потоке, решается легко. Рассмотрим последовательную необратимую реакцию

$$A \xrightarrow{k_1} \nu_1 B \xrightarrow{k_2} \nu_2 C$$

где k_1 и k_2 — константы скоростей соответствующих реакций.

Допустим, что в начальный момент времени имеется только вещество A. На некотором расстоянии l от начала реакционной зоны число молей вещества A составит $n_{0A}(1-x)$, где n_{0A} — число молей этого вещества, поступающего в единицу времени в начало реакционной зоны. Как легко увидеть из химического уравнения, должно возникнуть $\nu_1 n_{0A}x$ молей вещества B, из которых $n_{0A}y$ молей превращается в вещество C, т. е. число молей вещества B, проходящего в единицу времени сечение, которое находится на расстоянии l от начала реакционной зоны, будет $n_{0A}(\nu_1 x - y)$. Кроме того, образуется, согласно химическому уравнению, $\nu_2 n_{0A}y/\nu_1$ молей вещества C. Суммируя эти величины, получаем

$$\sum n = n_{0A}\left[1 + (\nu_1-1)x + \left(\frac{\nu_2}{\nu_1}-1\right)y\right] \qquad (199)$$

Пользуясь выражением (175), найдем

$$c_A = \frac{(1-x)p}{\left[1+(\nu_1-1)x+\left(\frac{\nu_2}{\nu_1}-1\right)y\right]RT} \qquad (200)$$

$$c_B = \frac{(\nu_1x-y)p}{\left[1-(\nu_1-1)x+\left(\frac{\nu_2}{\nu_1}-1\right)y\right]RT} \qquad (201)$$

Из выражения (171) для двух последовательных реакций, считая, что вторая реакция также имеет первый порядок и определяя ее скорость по образованию вещества С, получаем

$$n_{0A}\frac{dx}{\rho\, dl} = k_1 \frac{(1-x)\,p}{\{1+(\nu_1-1)\,x+[(\nu_2/\nu_1)-1]\,y\}\,RT} \qquad (202)$$

$$n_{0A}\frac{dy}{\rho\, dl} = k_2 \frac{\nu_1}{\nu_2}\,\frac{(\nu_1 x-y)\,p}{\{1-(\nu_1-1)\,x+[(\nu_2/\nu_1)-1]\,y\}\,RT} \qquad (203)$$

Разделив уравнение (203) на уравнение (202), находим

$$\frac{dy}{dx} = K\,\frac{\nu_1 x - y}{1-x} \qquad (204)$$

или

$$\frac{dy}{dx} + \frac{K}{1-x}\,y = \frac{K\nu_1 x}{1-x} \qquad (205)$$

где

$$K = k_2\nu_1/k_1\nu_2$$

Это линейное дифференциальное уравнение в общем виде можно записать

$$y' + f(x)\,y = g(x) \qquad (206)$$

Уравнение (206) имеет следующее решение:

$$y = e^{-F(x)}\left(B + \int_0^x g(x)\,e^{F(x)}\,dx\right) \qquad (207)$$

где

$$F(x) = \int_0^x f(x)\,dx$$

Для уравнения (205)

$$\left.\begin{aligned} f(x) &= K/(1-x) \\ g(x) &= K\nu_1 x/(1-x) \end{aligned}\right\} \qquad (208)$$

Следовательно:

$$F(x) = \int_0^x \frac{K\,dx}{1-x} = -K\ln(1-x)$$

и

$$e^{-F(x)} = e^{K\ln(1-x)}$$

Последнее легко преобразуется к виду *

$$e^{F(x)} = (1-x)^{-K} \qquad (209)$$

из которого можно определить значение интеграла в (207). Действительно

$$\int_0^x g(x)\,e^{F(x)}\,dx = K\int_0^x \frac{\nu_1 x}{1-x}(1-x)^{-K}\,dx = K\nu_1\int_0^x x\,(1-x)^{-(K+1)}\,dx$$

---

* Так как $F(x) = \ln(1-x)^{-K}$, освобождаясь от логарифма, получим уравнение (209).

Этот интеграл легко берется по частям. После интегрирования получаем

$$K\nu_1\int_0^x x\,(1-x)^{-(K+1)}\,dx = \frac{\nu_1 x}{(1-x)^K} + \frac{\nu_1}{1-K}(1-x)^{1-K} - \frac{\nu_1}{1-K} \qquad (210)$$

Подставляя (209) и (210) в (207), найдем

$$y = (1-x)^K\left[B + \frac{\nu_1 x}{(1-x)^K} + \frac{\nu_1(1-x)^{1-K}}{1-K} - \frac{\nu_1}{1-K}\right] \qquad (211)$$

Значение B находим из начальных условий, когда $x = 0$, $y = 0$; поэтому из уравнения (211) получим

$$B = 0 \qquad (212)$$

Подставляя (212) в (211), находим

$$y = \nu_1 x + \frac{\nu_1}{1-K}\left[(1-x) - (1-x)^K\right] \qquad (213)$$

Следовательно

$$\nu_1 x - y = \frac{\nu_1}{1-K}\left[(1-x)^K - (1-x)\right] \qquad (214)$$

Количество вещества B должно проходить через максимум. В точке максимума

$$d(\nu_1 x - y)/dx = 0$$

Находя производную от (214) и приравнивая ее нулю, получим

$$(1-x_m)^{K-1} = 1/K \qquad (215)$$

где x_m — количество превратившегося вещества А, соответствующее максимальному выходу вещества В.

Уравнение (215) позволяет определить K. Это можно сделать и графически. Прологарифмировав выражение (215), получим

$$(1-K)\lg(1-x_m) = \lg K$$

Обозначим

$$\left.\begin{aligned} (1-K)\lg(1-x_m) &= Z \\ \lg K &= U \end{aligned}\right\} \qquad (216)$$

График рис. 14 построен для этих уравнений. Точка пересечения Z с U и дает искомый корень — значение K.

Таким образом находим K из опытных данных, определяя общее превращение исходного вещества x_m, соответствующее мак-

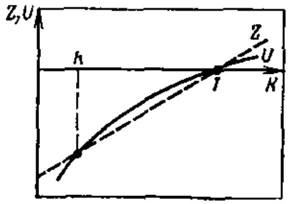


Рис. 14. Зависимость $Z = (1-K)\lg(1-x_m)$ и $U = \lg K$ от K для необратимой последовательной реакции в потоке.

симальному выходу продукта В. Зная y, можно решать уравнение (202). Подставляя y из уравнения (213) в уравнение (202), получим

$$n_0 \frac{dx}{\rho\, dl} = k_1 \frac{(1-x)\, p}{\left\{1 + (\nu_1 + 1)\, x + (\nu_2 + \nu_1)\left[x + \frac{1-x}{1-K} - \frac{(1-x)^K}{1-K}\right]\right\} RT} \tag{217}$$

Это обыкновенное дифференциальное уравнение, которое решается путем разделения переменных. Интегрирование уравнения (217) дает

$$k_1 = n_{0A} \frac{RT}{pV(1-K)} \left\{ -\nu_2 (1-K) \ln (1-x) - [\nu_1 - 1 + K(1-\nu_2)]\, x + \right.$$
$$\left. + \frac{\nu_2 - \nu_1}{K} (1-x)^K - \frac{\nu_2 - \nu_1}{K} \right\} \tag{218}$$

Уравнение (218) позволяет вычислить константу скорости первой реакции. Так как нам известна K, которую находят с помощью графика рис. 14, следовательно, из соотношения $K = k_2\nu_1/k_1\nu_2$ легко определить и константу скорости второй реакции:

$$k_2 = K \frac{k_1 \nu_2}{\nu_1}$$

§ 22. Расчет энергии активации химической реакции, протекающей в потоке в режиме идеального вытеснения

Энергию активации реакции, протекающей в потоке в режиме идеального вытеснения, можно определить, пользуясь графиком зависимости $\lg k$ от $1/T$, так, как уже рассмотрено выше. Для этого нужно установить, какому кинетическому уравнению подчиняется реакция, и, пользуясь им и экспериментальными данными, рассчитать для разных температур константы скоростей.

Однако энергию активации реакции можно рассчитать и не зная кинетического уравнения. Экспериментальные данные о кинетике реакции в потоке обычно графически изображают в виде зависимости количества непрореагировавшего вещества A_i или количества образовавшегося продукта реакции от числа молей n_{0A_i} вещества A_i, подаваемого в начало реакционной зоны. Поэтому общее уравнение кинетики химической реакции в потоке в режиме идеального вытеснения удобно преобразовать так, чтобы вместо переменной l входила переменная n_{0A_i}.

Интегрируя выражение (174) в пределах от 0 до l и от 0 до x, получим

$$\frac{\rho l}{n_{0A_i}} = \int_0^x \frac{dx}{w}$$

Продифференцировав (219) по n_{0A_i}, применяя теорему о дифференцировании определенного интеграла по параметру, найдем

$$\frac{\rho l}{n_{0A_i}^2} = \frac{1}{w} \frac{dx}{dn_{0A_i}} + \int_0^x \frac{\partial (1/w)}{\partial n_{0A_i}}\, dx \tag{220}$$

Если в реакции (а) (см. § 16) участвуют газы, то согласно законам идеальных газов $c_{A_i} = p_{A_i}/RT$

$$p_{A_i} = \frac{\left(n_{0A_i}/n_{0A_1}\right) - (\nu_i/\nu_1)\, x}{\left[\left(\sum n_{0A_i}\right)/n_{0A_1}\right] + \left(\Delta\nu_i/\nu_1\right) x} \tag{221}$$

где x — доля превратившегося вещества A_1; $\Delta\nu = \nu_1' + \nu_2' + \ldots + \nu_k' - \nu_1 - \nu_2 - \ldots - \nu_k$.

Таким образом, в общем случае, поскольку $w = f(c_{A_1} \ldots c_{A_i} \ldots c_{A_n})$, скорость реакции будет зависеть от n_{0A_i} и x. Как видно из выражения (221), в двух случаях, когда реагирует одно вещество и когда в реактор подается смесь веществ, но на протяжении всего опыта состав смеси не изменяется, а изменяется лишь скорость подачи в реактор реакционной смеси неизменного состава, скорость реакции является функцией только x. Для этих случаев

$$\partial \left(\frac{1}{w}\right) / \partial n_{0A_i} = 0$$

и выражение (220) преобразуется к виду

$$w = -\frac{n_{0A_i}^2}{\rho l} \frac{dx}{dn_{0A_i}} \tag{222}$$

Легко показать, что формула (222) применима и к реакциям в жидкой фазе при соблюдении указанных выше условий.

Пользуясь кривыми $x = f(n_{0A_i})$, полученными на основании опытных данных при различных температурах, можно найти dx/dn_{0A_i} для одного и того же значения x, после чего вычислить скорости реакции при различных температурах. Подставляя найденные таким образом значения скоростей в выражение (142), находим энергию активации. Сопоставляя найденную этим способом энергию активации с вычисленной из функциональной зависимости $\ln k$ от $1/T$, можно судить о справедливости выбранного кинетического уравнения для описания данной реакции.

Рассмотренный прием преобразования уравнения скорости реакции в режиме идеального вытеснения в форму, удобную для использования экспериментальных кривых $x = f(n_{0A_i})$ при расчете скоростей реакции, может быть применен для реакции любой сложности.

§ 23. Время установления стационарного состояния в реакторе идеального вытеснения

Рассмотрим для примера реакцию первого порядка типа $A \rightarrow B$. В результате неизменности числа молей веществ в реакции линейная скорость потока будет величиной постоянной, и скорость химической реакции будет равна

$$w = kc_A \tag{223}$$

Подставляя (223) в (162) и учитывая постоянство линейной скорости, найдем

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + u\frac{\partial c_A}{\partial l} = -kc_A \tag{224}$$

Это линейное неоднородное уравнение в частных производных первого порядка можно проинтегрировать с учетом следующих граничных и начальных условий:

$$c(0,\ t) = c_0 \tag{225}$$

$$c(l,\ 0) = 0 \tag{226}$$

Дифференциальные уравнения характеристик для уравнения (224) запишутся в виде

$$\frac{dt}{l} = \frac{dl}{u} = -\frac{dc_A}{kc_A} \tag{227}$$

Из первого равенства вытекает, что

$$l = ut + C_1 \tag{228}$$

а из равенства крайних частей выражения (227)

$$t = -(1/k)\ln c_A + C_2 \tag{229}$$

Рассмотрим область, в которой $l - ut \leqslant 0$. Зададим $l = 0$ при $t = t_0$. Тогда из (228) получим

$$t_0 = C_1/u \tag{230}$$

Подставляя (225), (228) и (230) в (229), находим значение константы интегрирования:

$$C_2 = \frac{l - ut}{u} + \frac{1}{k}\ln c_0 \tag{231}$$

Подставляя (231) в (229), найдем

$$c_A = c_0 \exp(-kl/u) \tag{232}$$

Рассмотрим теперь область, в которой $l - ut \geqslant 0$. Примем, что

$$t = 0 \tag{233}$$

тогда из (229) получим

$$C_2 = (1/k)\, c(l,\ 0) \tag{234}$$

Подставляя (234) в (229), получим

$$c_A(l,\ t) = c(l,\ 0)\, e^{-kt}$$

Но, учитывая (226), находим, что

$$c_A(l, t) = 0 \tag{235}$$

Таким образом, решение уравнения (222) с учетом (225) и (226) можно окончательно записать в виде

$$c_A(l,\ t) = \begin{cases} c_{0A}\exp(-kl/u) & \text{для } l - ut \leqslant 0 \\ 0 & \text{для } l - ut \geqslant 0 \end{cases} \tag{236}$$

Оно показывает, что когда поток реагирующего газа подходит к сечению l, концентрация вещества А растет от нуля до стационарного значения $C_{0A}\exp(-kl/u)$.

§ 24. Кинетика гомогенных химических реакций в режиме идеального перемешивания

Если в реактор, объем V которого может изменяться, вводят смесь реагирующих веществ с объемной скоростью v_1 и отбирают с объемной скоростью v_2, то количество молей любого вещества в реакторе будет изменяться во времени.

Пусть концентрация вещества A_i на входе в реактор равна c_{0A_i}. Если в реакторе осуществляется идеальное перемешивание, то концентрация вещества на выходе из реактора будет такой же, как и в любой точке внутри реактора. Обозначим ее c_{A_i}. Истинную скорость химической реакции, определенную по веществу A_i, обозначим w.

Уравнение материального баланса для рассматриваемого процесса словами можно записать следующим образом:

Изменение числа молей вещества A_i за единицу времени в реакторе = Число молей вещества A_i, введенного в реактор за единицу времени − Число молей вещества A_i, вышедшего из реактора за единицу времени − Число молей вещества A_i, прореагировавшего в реакторе за единицу времени

Подставляя в это уравнение значения соответствующих величин, получим

$$d\left(c_{A_i}V\right)/dt = c_{0A_i}v_1 - c_{A_i}v_2 - wV \tag{237}$$

или

$$V\frac{dc_{A_i}}{dt} + c_{A_i}\frac{dV}{dt} = c_{0A_i}v_1 - c_{A_i}v_2 - wV \tag{238}$$

Если рассматривать реактор постоянного объема, то в случае жидких реагирующих веществ можно принять, что вначале они имели объем V_0, а затем, вследствие того что отбираемый за единицу времени объем V_2 меньше, чем подаваемый в реактор, объем жидкой реагирующей смеси будет расти до тех пор, пока не станет равным объему всего реактора. Изменением объема за счет реакции или, другими словами, изменением плотности жидкости вследствие изменения состава смеси мы пренебрегаем (при точных расчетах это нетрудно учесть). Поэтому можно принять, что

$$dV/dt = v_1 - v_2 \tag{239}$$

Интегрирование этого уравнения от исходного объема реагирующей смеси V_0 до любого переменного объема V и от 0 до t дает

$$V = (v_1 - v_2)\,t + V_0 \tag{240}$$

Подставляя (239) и (240) в (238), получим

$$w = \frac{\left(c_{0A_i} - c_{A_i}\right) v_1}{V_0 + (v_1 - v_2)\,t} - \frac{dc_{A_i}}{dt} \tag{241}$$

По этому уравнению можно рассчитать скорость химической реакции, когда в реакторе идет увеличение объема реагирующей смеси. Подставляя в это равенство $w = kf\left(c_{A_1} \ldots c_{A_k}\right)$, можно на основании экспериментальных данных рассчитать константы скоростей протекающих химических реакций. Если константы скоростей известны, можно найти, как изменяется концентрация вещества A_i на выходе из реактора со временем.

Если в реакторе происходит реакция в газовой фазе, то газ во время процесса будет занимать весь объем реактора V_p. Однако давление газов в реакторе не будет постоянным в случае, если отбор из реактора v_2 будет меньше, чем алгебраическая сумма поступающего объема v_1 и изменения объема вследствие реакции. Давление в реакторе будет расти и, следовательно, со временем будет расти число молей вещества A_i.

Выражение (237) для газовой реакции в режиме идеального перемешивания запишется в виде

$$V_p \frac{dc_{A_i}}{dt} = c_{0A_i} v_1 - c_{A_i} v_2 - w V_p \tag{242}$$

Откуда

$$w = \frac{c_{0A_i} v_1 - c_{A_i} v_2}{V_p} - \frac{dc_{A_i}}{dt} \tag{243}$$

По этому уравнению можно рассчитывать скорость реакции, если в реакторе в ходе процесса изменяется давление. Выражение, получающееся после подстановки в это уравнение равенства $w = kf\left(c_{A_1} \ldots c_{A_k}\right)$, позволяет рассчитывать константы скоростей реакции, а если последние известны, то рассчитывать изменение концентрации вещества A_i на выходе из реактора. Зная c_{A_i}, можно рассчитать изменение давления внутри реактора. Особенно легко определить давление в реакторе для идеальных газов. В этом случае

$$c_{A_i} = n_{0A_i} (1 - x)\, p \Big/ \sum nRT \tag{244}$$

где p — общее давление в реакторе в данный момент времени; $\sum n$ — общее число молей в реакторе в данный момент времени.

Стационарное состояние в реакторе, в котором протекает реакция в жидкой фазе, характеризуется тем, что в пренебрежении изменением плотности смеси веществ вследствие реакции $v_1 = v_2 = v$, следовательно, $dv/dt = 0$. Отсюда получаем, что $v = \mathrm{const}$. Этот постоянный объем будет соответствовать постоянному объему реагирующей смеси $V_0 = V_p$. Вследствие этого число молей в реакторе перестает зависеть от времени, т. е. $dc_{A_i}/dt = 0$, и выражение (241) упрощается:

$$w = \left(c_{0A_i} - c_{A_i}\right) v/V_p \tag{245}$$

Стационарное состояние в реакторе идеального перемешивания, в котором протекает реакция в газовой фазе, наступает тогда, когда концентрация любого вещества A_i перестает зависеть от времени, т. е. $dc_{A_i}/dt = 0$ и выражение (243) переходит в следующее:

$$w = \left(c_{0A_i} v_1 - c_{A_i} v_2\right)/V_p \tag{246}$$

В случае стационарного состояния (для газовой фазы) в реакторе объемная скорость v_2 но может быть произвольной. Она является строго фиксированной величиной, так как в противном случае давление в реакторе будет изменяться со временем, и процесс не будет стационарным. Объемную скорость на выходе из реактора надо подбирать либо опытным путем, либо, зная константу скорости реакции, рассчитывать по уравнению (246) при условии, что все остальные параметры известны.

Концентрацию вещества A_i в реакторе, а следовательно, и на выходе из реактора можно определить из равенства

$$c_{A_i} = n_{A_i}/v_2 \tag{247}$$

где n_{A_i} — число молей вещества A_i, выходящего за единицу времени из реактора.

Концентрацию вещества A_i на входе в реактор можно определить аналогично, т. е.

$$c_{0A_i} = n_{0A_i}/v_1 \tag{248}$$

Для реакций в жидкой фазе, как уже сказано, $v_2 = v_1$. Число молей n_{A_i} легко выразить через исходное число молей следующим образом:

$$n_{A_i} = n_{0A_i} (1 - x) \tag{249}$$

Подставляя выражение (247)—(249) в выражения (245) и (246) и учитывая, что $v_2 = v_1$, получим

$$w = n_{0A_i} x / V_p \tag{250}$$

Подставляя в (250) выражение (2), находим для необратимых реакций

$$\frac{n_{0A_i} x}{V_p} = k_1 c_{A_1}^{n_1} c_{A_2}^{n_2} \ldots c_{A_K}^{n_K} \tag{251}$$

и для обратимых

$$\frac{n_{0A_i} x}{V_p} = k_1 c_{A_1}^{n_1} c_{A_2}^{n_2} \ldots c_{A_K}^{n_K} - k_2 c_{A_1'}^{n_1'} c_{A_2'}^{n_2'} \ldots c_{A_K'}^{n_K'} \tag{252}$$

Интересно отметить, что скорость реакции в режиме идеального вытеснения описывается дифференциальным уравнением, а скорость реакции в режиме идеального перемешивания — алгебраическим уравнением.

Рассмотрим применение уравнения (251) на примере реакции

$$A = \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_\kappa A_\kappa$$

протекающей в газовой фазе.

В реактор в единицу времени подается n_{0A} моль вещества А. Числа молей веществ, выходящих из реактора в единицу времени, будут иметь значения: $n_A = n_{0A}(1 - x)$; $n_{A_i} = \nu_i n_{0A} x$.

Объем веществ, выходящих из реактора за единицу времени, равен

$$v_2 = \left(\sum nRT\right)/p = n_{0A}(1 + \beta x) RT/p \qquad (253)$$

где $\beta = \nu_1 + \nu_2 + \ldots + \nu_\kappa - 1$

Имея эти данные, легко найти концентрацию вещества А в реакторе:

$$c_A = (1 - x)\, p/(1 + \beta x) RT \qquad (254)$$

Скорость рассматриваемой реакции, согласно (251), будет равна

$$\frac{n_{0A} x}{V_p} = kc = k \frac{(1 - x)\, p}{(1 + \beta x) RT} \qquad (255)$$

откуда

$$k = n_{0A} x (1 + \beta x) RT/(1 - x)\, pV_p \qquad (256)$$

Если $\beta = 0$, т. е. имеет место реакция $A = A'$, выражение (256) приобретает вид

$$k = n_{0A} x RT/(1 - x)\, pV \qquad (257)$$

Если протекает реакция $A_1 + A_2 = A_1' + A_2'$ и в единицу времени в реактор подают n_{0A_1} моль вещества A_1 и n_{0A_2} моль вещества A_2, то число молей веществ A_1 и A_2, выходящих из реактора за единицу времени, будет равно

$$n_{A_1} = n_{0A_1}(1 - x) \quad \text{и} \quad n_{A_2} = n_{0A_1}\left(\frac{n_{0A_2}}{n_{0A_1}} - x\right)$$

Объем, выходящий из реактора в единицу времени, равен

$$v_2 = \left(\sum nRT\right)/p = (n_{0A_1} + n_{0A_2}) RT/p \qquad (258)$$

Тогда, пользуясь выражением (251), найдем скорость реакции

$$\frac{n_{0A_1} x}{V} = k \frac{(1 - x)(\gamma - x)}{(1 + \gamma)^2} \frac{p^2}{R^2 T^2} \qquad (259)$$

где

$$\gamma = n_{0A_2}/n_{0A_1}$$

Так же просто решаются задачи нахождения кинетического уравнения более сложных реакций, проводимых в режиме идеального перемешивания.

При одинаковых степенях превращений исходного вещества, учитывая, что объем реактора V_p постоянен, и пользуясь выраже-

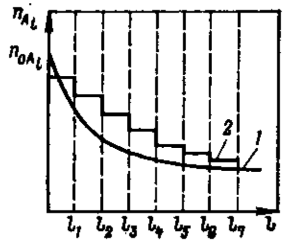


Рис. 15. Зависимость числа выходящего из реактора в единицу времени молей вещества n_{A_l} от длины реактора l при одинаковых объемных скоростях подачи реагирующих веществ в реактор и одинаковых температурах в реакторах:

1 — идеального вытеснения, *2* — идеального перемешивания (реактор секционирован, длина секции l_l).

нием (250), находим скорости реакций при двух температурах:

$$w_1/w_2 = n_{0A_{t1}}/n_{0A_{t2}} \qquad (260)$$

Подставляя (260) в выражение (142), легко найти энергию активации для реакций, проводимых в режиме идеального перемешивания.

При осуществлении процесса в системе последовательно соединенных реакторов, работающих в режиме идеального перемешивания, или в реакторе, разделенном на секции, в каждой из которых осуществляется автономное перемешивание, выходы конечных продуктов приближаются к выходам продуктов процесса, проводимого в одном реакторе. Опыт показывает, что уже при небольшом числе (~ 10) секций или последовательно соединенных реакторов идеального перемешивания система в целом начинает вести себя как один реактор идеального вытеснения. Результаты сравнения кинетики реакций в реакторах одинаковой длины, но работающих в разных режимах (при одинаковой объемной скорости подачи смеси реагирующих веществ в реакторы и при одинаковых температурах), показаны на рис. 15.

Как показано выше, реальные режимы в реакторах отличаются от идеальных. Отклонения режимов реальных реакторов от идеальных можно учесть введением в соответствующие уравнения динамики и кинетики поправочных коэффициентов, находимых специальными экспериментальными методами, на которых мы останавливаться не будем.

ГЛАВА II

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПАДА И ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛ

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ

§ 1. Элементарные химические процессы

Всякая химическая реакция слагается из ряда процессов, в которых участвуют отдельные атомы, радикалы, ионы, возбужденные атомы или молекулы, возникающие при ее инициировании и в ее ходе. Такие промежуточные одностадийные реакции называют

элементарными химическими процессами. Детальный механизм химической реакции, т. е. все стадии, из которых она слагается, в большинстве случаев (из-за трудности экспериментального обнаружения промежуточных, обычно очень реакционноспособных продуктов реакции) не известен. Исключением являются реакции между пара́ми щелочных металлов и галогенами, так называемые реакции в разреженных пламенах (см. гл. III, § 7).

Химическая реакция в целом протекает в одну стадию лишь в очень редких случаях. Примером такой реакции может быть реакция распада иодистого водорода. При столкновении двух молекул иодистого водорода, обладающих достаточной энергией и соответственно ориентированных друг относительно друга, происходит разрыв связей H—I и образование двух новых связей между атомами водорода и между атомами иода.

При изучении кинетики многих реакций необходимо знать кинетику элементарных химических процессов. Поэтому рассмотрим реакции (связанные с распадом и образованием молекул), которые являются элементарными процессами.

Наиболее простой элементарный химический процесс — процесс диссоциации молекул под действием света. Но прежде чем рассматривать процесс фотодиссоциации, вспомним некоторые общие сведения из области спектроскопии молекул, которые необходимы для понимания процесса распада молекул в результате поглощения световых квантов.

§ 2. Спектры молекул

Спектры испускания и поглощения двух- и многоатомных газов или паров, находящихся под небольшим давлением, имеют по сравнению с атомными спектрами более сложный вид. Молекулярный спектр представляет собой ряд полос, каждая из которых состоит из большого числа линий (рис. 16, *а*). Расстояния между полосами к фиолетовому концу спектра обычно уменьшаются и полосы переходят в *континуум* — область сплошного поглощения.

Каждая полоса имеет две крайние линии, наиболее интенсивная из которых называется *кантом* полосы. Интенсивность линий в полосе от одного края к другому постепенно уменьшается. Если интенсивность линий падает в фиолетовую сторону, то говорят, что полоса оттенена в фиолетовую сторону, если же интенсивность линий падает в красную сторону спектра, то говорят, что полоса оттенена в красную сторону.

Сложный вид молекулярных спектров по сравнению с атомными спектрами объясняется большим числом различного типа возможных энергетических переходов в молекуле. В молекулах кроме электронных переходов, возможных и в атомах, существуют еще колебательные и вращательные переходы. Полосы молекулярных спектров обычно обусловлены колебательными переходами; линии, входящие в состав полосы, обусловлены вращательными переходами. Каждому электронному переходу соответствует своя

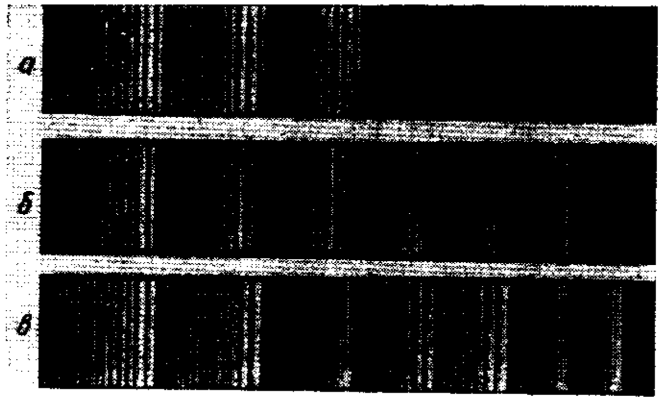


Рис. 16. Типичные молекулярные спектры.

система полос. Энергии вращательных и колебательных переходов соответствуют энергии инфракрасных волн. Причем вращательные переходы имеют наименьшую энергию, соответствующую энергии далекой инфракрасной области. Наибольшая энергия необходима для электронного перехода, поэтому последний смещает весь полосатый спектр в видимую область, так как частота ν, соответствующая данной линии в полосе, равна сумме частот отдельных переходов, обусловливающих ее:

$$\nu = \nu_e + \nu_{кол} + \nu_{вр} \qquad (1)$$

где ν_e — частота электронного перехода; $\nu_{кол}$ — частота колебательного перехода; $\nu_{вр}$ — частота вращательного перехода.

Канты полос можно разбить на группы, охватываемые одним уравнением. Каждому электронному переходу будет соответствовать своя группа полос. Все линии данной полосы не могут быть охвачены одним уравнением. Их можно разбить на группы, каждая из которых охватывается своим уравнением. Это возможно потому, что каждому электронному и колебательному переходу соответствует определенное число вращательных переходов.

Число полос в молекулярном спектре обычно достигает нескольких десятков, число линий доходит до тысяч. Обычно для молекулярных газов или паров наблюдают не спектр испускания, а спектр поглощения, так как для получения спектров испускания газ необходимо нагревать до высокой температуры, при которой может происходить распад молекул. Начиная с некоторой частоты падающего светового кванта, молекула может поглощать световые кванты любой энергии, соответствующей частоте $\nu > \nu_{кол}$. При этом часть поглощаемой энергии идет на разрыв химической связи, а остальная часть превращается в энергию возбуждения и кинетическую энергию продуктов распада молекулы.

Появление сплошной области поглощения в спектре объясняется тем, что молекула распадается на составные части, поэтому поглощение света уже не подчиняется квантовым законам.

8 Зак. 860

Из положения границы континуума в молекулярном спектре, как это будет показано ниже, можно рассчитать энергию диссоциации молекулы.

Молекулярный спектр бывает и более сложным. Непосредственно перед границей сплошной области поглощения полосы перестают быть дискретными (исчезает вращательная структура), делаясь диффузными (рис. 16, *б*). Иногда возникшие диффузные полосы перед началом сплошной области поглощения восстанавливают дискретную структуру, указывающую на наличие вращательных переходов (рис. 16, *в*). В некоторых случаях молекулярные спектры при всех частотах носят диффузный характер, а иногда они похожи на линейчатые атомные спектры. Эти частные случаи спектров и причины их возникновения будут рассмотрены ниже.

В инфракрасной области можно наблюдать спектры, связанные только с вращательными или с вращательно-колебательными переходами. Вращательные спектры состоят из ряда линий; вращательно-колебательные спектры состоят из ряда полос, интенсивность линий в которых падает по обе стороны от центра полосы.

Вращательные и вращательно-колебательные спектры могут возникать только в том случае, если молекула электрически асимметрична. Вращательные спектры наблюдаются только для молекул, имеющих собственный дипольный момент. Поэтому такие электрически симметричные молекулы, как H_2, N_2 и др., вращательных спектров не дают. Вращательно-колебательные спектры могут наблюдаться для молекул, имеющих собственный дипольный момент, или для молекул, у которых массы атомов, входящих в состав молекулы, различны, что приводит к появлению электрической асимметрии при колебании атомов относительно друг друга.

§ 3. Потенциальные кривые

Для понимания наблюдающихся в молекулярных спектрах закономерностей процесса фотохимической диссоциации молекул, а также закономерностей других химических реакций, удобно пользоваться так называемыми *потенциальными кривыми*, т. е. кривыми, изображающими зависимость потенциальной энергии молекулы от расстояния между ее ядрами. Ограничимся рассмотрением наиболее простого случая, когда молекула двухатомна.

Если предположить, что атомы в молекуле совершают гармонические колебания, то сила, возвращающая атом в положение равновесия, должна быть прямо пропорциональной отклонению его от положения равновесия. Тогда чем больше расстояние между атомами, тем больше должна быть их потенциальная энергия. Опыт, однако, показывает, что при больших расстояниях между атомами силы притяжения очень малы. При больших амплитудах колебания силы притяжения могут уменьшиться настолько, что атомы получат возможность разойтись на бесконечно большие расстояния, т. е. молекула распадается на составные части. Поэтому предположение, что атомы в молекуле совершают гармонические движения, можно принять только для малых амплитуд колебаний атомов для упрощения решаемой задачи. В действительности атомы в молекуле совершают ангармонические колебания.

Кривая зависимости потенциальной энергии двухатомной молекулы от расстояния между ее ядрами r имеет вид, изображенный на рис. 17, *а*. В начале координат находится ядро одного атома, ядро другого атома может находиться на любом расстоянии. На значительных расстояниях атомы друг к другу притягиваются, на близких расстояниях отталкиваются. На расстоянии r_e силы притяжения и отталкивания уравновешиваются. Этому расстоянию соответствует минимум потенциальной энергии $U(r_e)$. Если этот уровень энергии условимся принимать за нуль потенциальной энергии, то величина $U(r)$ для любого другого расстояния между ядрами будет давать полную энергию молекулы. При $r = \infty$ значение $U(r)$ будет равно энергии диссоциации молекулы на атомы. При $r = 0$ потенциальная энергия обращается в бесконечность.

Имея потенциальную кривую, легко построить кривую зависимости силы F взаимодействия атомов в двухатомной молекуле от расстояния между ядрами. Из механики известно, что

$$F = -dU(r)/dr \tag{2}$$

Проведя графическое дифференцирование кривой $U(r)$, получим кривую для F (рис. 17, *б*).

Атомы в молекуле могут совершать колебания только со строго определенными частотами, которые определяются законами квантовой механики. Уровни колебательной энергии можно нанести на график потенциальной энергии молекулы. Каждому уровню колебательной энергии надо приписать определенное квантовое число n_v, которое может принимать целочисловые значения 0, 1, 2, 3 и т. д. Эти цифры и приведены на колебательных уровнях, изображенных на потенциальной кривой *1* (см. рис. 17, *а*).

Рассмотрим какой-нибудь колебательный уровень, например второй ($n_v = 2$). Из рисунка видно, что при расстояниях ядер $r_2 = OQ$ и $r_1 = OP$, т. е. в точках, где происходит перемена направления движения атома

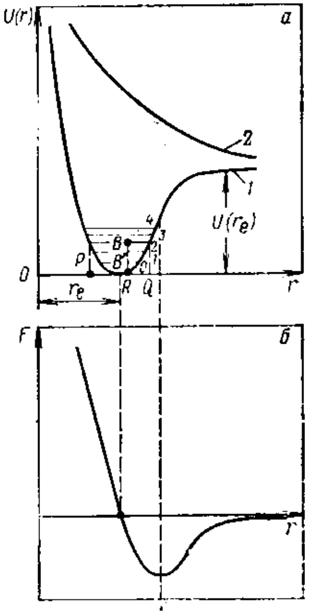


Рис. 17. Потенциальная кривая двухатомной молекулы (*а*) и кривая зависимости силы взаимодействия атомов от расстояния между ними (*б*).

в молекуле (точки поворота), вся энергия молекулы потенциальная; в точке минимума, отвечающей расстоянию r_e, вся энергия становится кинетической. В промежуточном положении ядер $OR = r(r_2 > r > r_1)$ часть энергии кинетическая, часть потенциальная. При этом расстоянии между ядрами потенциальная энергия будет RB', кинетическая — $B'B$, а общая энергия — $U(r) = RB' + B'B$.

Притяжение между атомами при расстоянии ядер $r \geqslant r_e$ наблюдается только в том случае, если спины электронов антипараллельны. Если спины электронов, которые осуществляют связь, параллельны при любых расстояниях, между ядрами наблюдается только отталкивание. Кривая 2 на рис. 17, *а* соответствует именно этому случаю. Молекула, приведенная в соответствующее этой кривой состояние, немедленно диссоциирует.

Для построения потенциальной кривой необходимо знать уравнение, дающее функциональную зависимость потенциальной энергии от расстояния между ядрами.

Если молекула построена из ионов с зарядом $\pm e$, то согласно закону Кулона

$$U(r) = -e^2/r \qquad (3)$$

Этот закон является грубым приближением и справедлив только при больших расстояниях между заряженными частицами. Опыт показывает, что в случае ионов, имеющих противоположные заряды, на близких расстояниях начинают действовать силы отталкивания. Для учета их выражение для потенциальной энергии можно изобразить в виде ряда

$$U(r) = -\frac{e^2}{r} + \frac{C_1}{r^2} + \frac{C_2}{r^3} + \frac{C_3}{r^4} \qquad (4)$$

где C_i — произвольные эмпирические постоянные.

Если принять, что колебания в ионной молекуле гармонические, то разложение в ряд потенциальной энергии приводит, как это было показано Кратцером, к формуле вида

$$U(r) = C - \kappa\left[\frac{r_e^2}{r} - \frac{r_e}{2r^2} + C\left(\frac{r - r_e}{r_e}\right)^3\right] \qquad (5)$$

где C и κ — константы, которые можно вычислить из полосатых спектров молекул; r_e — равновесное расстояние ядер в молекуле.

Лучшей формулой для расчета потенциальной энергии двухатомной молекулы является формула Морзе, которая имеет вид

$$U = D\left[1 - \exp\left(-a\frac{r - r_e}{r_e}\right)\right]^2 \qquad (6)$$

где D — энергия диссоциации молекул.

Подставляя это выражение в уравнение Шредингера для двухатомной молекулы и отыскивая собственные значения этого уравнения, можно найти, как это будет показано ниже, формулу, связывающую постоянную a с константами молекулы:

$$a = \sqrt{\frac{2\pi^2\mu\omega_e^2 r_e^2}{D}} \qquad (7)$$

где μ — приведенная масса молекулы ($1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$); ω_e — частота колебаний, см$^{-1}$.

Величины r_e, ω_e и D находят из анализа полосатых спектров или же рассчитывают по соответствующим формулам.

Равновесное расстояние между ядрами может быть легко найдено из анализа вращательных спектров. Особенно просто эту величину можно найти для двухатомных молекул.

Известно, что энергия вращения

$$E_{вр} = \frac{1}{2} I\omega^2 \qquad (8)$$

где I — момент инерции; ω — угловая скорость вращения.

Исходя из квантовых представлений, момент количества вращения не может принимать любых значений, а изменяется скачкообразно согласно равенству

$$I\omega = \frac{h}{2\pi} n_r \qquad (9)$$

где $n_r = 1, 2, 3, 4 \ldots$ — вращательное квантовое число.

Из последнего выражения получаем

$$\omega = \frac{h}{2\pi I} n_r \qquad (10)$$

Подставляя (10) в (8), находим

$$E_{вр} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} n_r^2 \qquad (11)$$

С помощью квантовой механики можно получить более точное выражение

$$E_{вр} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} n_r(n_r + 1) \qquad (12)$$

Изменение вращательной энергии при переходе двухатомной молекулы с более высокого вращательного энергетического уровня на более низкий будет равно

$$\Delta E_{вр} = E'_{вр} - E''_{вр} = \frac{h^2}{8\pi^2 I}\left[n'_r(n'_r + 1) - n''_r(n''_r + 1)\right] \qquad (13)$$

Согласно правилам отбора возможны только такие переходы, при которых $\Delta n_r = 0$ или ± 1. Если $n'_r - n''_r = 1$, что соответствует вращательному квантовому числу $n''_r = n_r - 1$, то

$$\Delta E_{вр} = \frac{h^2}{4\pi^2 I} n'_r \qquad (14)$$

откуда

$$\nu = \frac{\Delta E_{вр}}{h} = \frac{h}{4\pi^2 I} n'_r = bn'_r \qquad (15)$$

Непосредственно из вращательного спектра можно определить b; зная последнее, легко вычислить с помощью (15) I, что позволяет определить

$$r_e = (I/\mu)^{1/2} \tag{16}$$

§ 4. Уравнение Шредингера для двухатомных молекул и его решение для ангармонических колебаний

Рассмотрим находящуюся на некотором постоянном электронном уровне двухатомную молекулу, атомы которой совершают только колебательное движение. Если в качестве координаты принять расстояние r между атомами, то волновое уравнение колебания запишется в следующем виде:

$$\frac{d^2\varphi(r, t)}{dr^2} + \frac{4\pi^2\nu^2}{u^2}\varphi(r, t) = 0 \tag{17}$$

где u — фазовая скорость; ν — частота колебания.

Волновая функция $\varphi(r, t)$ равна

$$\varphi(r, t) = \psi(r)\, e^{-2\pi i\nu t} \tag{18}$$

Подставляя в выражение (17) соотношение де Бройля

$$u/\nu = h/\mu v \tag{19}$$

(где h — универсальная постоянная Планка; μ — приведенная масса молекулы; v — линейная скорость движения атома) и выражение для кинетической энергии

$$T = \frac{\mu v^2}{2} = E - U \tag{20}$$

(где E — полная и U — потенциальная энергии) получаем

$$\frac{d^2\psi(r)}{dr^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}(E - U)\,\psi(r) = 0 \tag{21}$$

Это и есть *уравнение Шредингера* для двухатомной молекулы. Для его решения удобно заменить переменную r на новую переменную

$$\rho = (r - r_e)/r_e \tag{22}$$

т. е. на относительное отклонение атомов от положения равновесия.

Очевидно, что

$$\frac{d\psi}{d\rho} = \frac{d\psi}{dr}\,\frac{dr}{d\rho} \tag{23}$$

и, следовательно

$$\frac{d^2\psi}{d\rho^2} = \frac{d\psi}{dr}\,\frac{d^2r}{d\rho^2} + \left(\frac{dr}{d\rho}\right)^2\frac{d^2\psi}{dr^2} \tag{24}$$

Из выражения (22) вытекает, что

$$r = r_e\rho + r_e \tag{25}$$

поэтому

$$dr/d\rho = r_e \tag{26}$$

и

$$d^2r/d\rho^2 = 0 \tag{27}$$

Подставляя (26) и (27) в (24), а затем в (21), находим

$$\frac{d^2\psi(\rho)}{d\rho^2} + \frac{8\pi^2 I_e}{h^2}(E - U)\,\psi(\rho) = 0 \tag{28}$$

где $I_e = \mu r_e^2$ — момент инерции молекулы.

Для решения этого уравнения необходимо задать определенную функцию потенциальной энергии U. Для рассматриваемого случая она может быть представлена в виде суммы двух слагаемых

$$U = E_e + U(\rho) \tag{29}$$

где E_e — энергия соответствующего электронного уровня; $U(\rho)$ — потенциальная энергия колебания ядер.

Если принять, что

$$U(\rho) = a\rho^2 \tag{30}$$

а это может быть, если молекулу рассматривать как гармонический осциллятор, то решение уравнения Шредингера дает

$$E_{\text{кол}} = h\omega_e\left(n_v + \frac{1}{2}\right) \tag{31}$$

где $E_{\text{кол}}$ — колебательная энергия молекулы; ω_e — основная частота колебания молекулы для данного электронного уровня; n_v — колебательное квантовое число.

Но, как уже указывалось, предположение о гармоническом колебании атомов в молекуле является грубым приближением, которым можно пользоваться только при r, близких к r_e. В действительности колебания атомов в молекуле ангармоничны, поэтому разложим энергию колебаний в ряд и оборвем его на втором члене:

$$E_{\text{кол}} = h\omega_e\left(n_v + \frac{1}{2}\right) - \alpha\omega_e h\left(n_v + \frac{1}{2}\right)^2 \tag{32}$$

где α — характерная для данного электронного уровня константа ангармоничности.

Для большинства случаев эта формула хорошо согласуется с опытом.

Вычислим значение колебательной энергии, пользуясь для потенциальной энергии функцией Морзе (6), которую с учетом выражения (22) можно записать

$$U(\rho) = D\left(1 - e^{-a\rho}\right)^2 \tag{33}$$

Считая, что

$$E = E_{\text{кол}} + E_e \tag{34}$$

и подставляя (34) и (29) в (28), получим

$$\frac{d^2\psi(\rho)}{d\rho^2} + \frac{8\pi^2 I_e}{h^2}\left[E_{\text{кол}} - U(\rho)\right]\psi(\rho) = 0 \tag{35}$$

Подставляя (33) в (35), получаем

$$\frac{d^2\psi(\rho)}{d\rho^2} + \frac{8\pi^2 I_e}{h^2}\left[E_{\text{кол}} - D\left(1 - e^{-a\rho}\right)\right]\psi(\rho) = 0 \tag{36}$$

Для удобства дальнейшего решения произведем замену переменных. Введем переменную

$$y = e^{-a\rho} \tag{37}$$

Тогда

$$\frac{d\psi(\rho)}{d\rho} = \frac{d\psi(\rho)}{dy}\,\frac{dy}{d\rho}$$

и, следовательно

$$\frac{d^2\psi(\rho)}{d\rho^2} = \frac{d\psi(\rho)}{dy}\,\frac{d^2y}{d\rho^2} + \left(\frac{dy}{d\rho}\right)^2\frac{d^2\psi(\rho)}{dy^2} \tag{38}$$

Но из (37) следует, что

$$dy/d\rho = -ae^{-a\rho} = -ay \tag{39}$$

и

$$d^2y/d\rho^2 = a^2e^{-a\rho} = a^2y \tag{40}$$

Подставляя (39) и (40) в (38), находим

$$\frac{d^2\psi(\rho)}{d\rho^2} = a^2 y \frac{d\psi(\rho)}{dy} + a^2 y^2 \frac{d^2\psi(\rho)}{dy^2} \qquad (41)$$

Подставляя (41) в (36) и деля на a^2y^2, получим

$$\frac{d^2\psi(\rho)}{dy^2} + \frac{1}{y}\frac{d\psi(\rho)}{dy} + \frac{8\pi^2 I_e}{a^2h^2}\left[\frac{E_{кол} - D}{y^2} + \frac{2D}{y} - D\right]\psi(\rho) = 0 \qquad (42)$$

Представим

$$\psi(\rho) = f(y)/\sqrt{y} \qquad (43)$$

Отсюда получаем, что

$$\psi'(\rho) = y^{-1/2} f'(y) - \frac{1}{2} y^{-3/2} f(y) \qquad (44)$$

или

$$\frac{1}{y}\psi'(\rho) = y^{-3/2} f'(y) - \frac{1}{2} y^{-5/2} f(y) \qquad (45)$$

Из выражения (44) вытекает, что

$$\psi''(y) = y^{-1/2} - \frac{1}{2} y^{-3/2} f'(y) - \frac{1}{2} y^{-3/2} + \frac{3}{4} y^{-5/2} f(y) \qquad (46)$$

Подставив (45), (46) и (43) в (42), получим

$$f''(y) + \left\{\frac{1}{4y^2} + \frac{8\pi^2 I_e}{a^2h^2}\left[\frac{E_{кол} - D}{y^2} + \frac{2D}{y} - D\right]\right\} f(y) = 0 \qquad (47)$$

Введем обозначения

$$\lambda^2 = \frac{8\pi^2 I_e}{h^2} \quad и \quad Q = \frac{E_{кол} - D}{a^2} + \frac{1}{4\lambda^2} \qquad (48)$$

Тогда уравнение (47) примет вид

$$f''(y) + \lambda^2\left[\frac{Q}{y^2} + \frac{2D}{ya^2} - \frac{D}{a^2}\right] f(y) = 0 \qquad (49)$$

Подобные дифференциальные уравнения решают в два этапа: сначала находят асимптотические решения при каких-либо специальных условиях, затем при наличии асимптотического решения отыскивают полное с помощью подстановки степенного ряда.

Будем искать асимптотическое решение для больших значений y. В этом случае в уравнении (49) можно пренебречь членами, содержащими в знаменателе y, и переписать уравнение в следующем виде:

$$f''(y) - \lambda^2 \frac{D}{a^2} f(y) = 0 \qquad (50)$$

Это уравнение, как легко убедиться при подстановке, имеет два решения

$$f_{1,\, асимпт} = e^{\beta y} \qquad (51)$$

и

$$f_{2,\, асимпт} = e^{-\beta y} \qquad (52)$$

где

$$\beta = \sqrt{\lambda^2 D/a^2} \qquad (53)$$

Функция $f(y)$ должна быть конечной во всей области изменения y, поэтому решение (51) необходимо отбросить, так как оно для $y \to \infty$ дает $f_1 = \infty$. Тогда искомым асимптотическим решением уравнения (50) будет

$$f_{асимпт} = e^{-\beta y} = \exp\left(-\frac{\lambda}{a}\sqrt{D}y\right) \qquad (54)$$

Полное решение уравнения (50) будем иметь в виде произведения

$$f(y) = c(y) f_{асимпт} = c(y) e^{-\beta y} \qquad (55)$$

Из выражения (55) вытекает, что

$$f'(y) = c'(y) e^{-\beta y} - \beta c(y) e^{-\beta y} \qquad (56)$$

$$f''(y) = c''(y) e^{-\beta y} - \beta c'(y) e^{-\beta y} - \beta c'(y) e^{-\beta y} + \beta^2 c(y) e^{-\beta y} \qquad (57)$$

Подставляя (57) в (50) и сокращая на $e^{-\beta y}$, получаем

$$c''(y) - 2\beta c'(y) + \lambda^2\left[\frac{Q}{y^2} + \frac{2D}{a^2y}\right] c(y) = 0 \qquad (58)$$

Решение этого уравнения, как нетрудно убедиться подстановкой, будет иметь вид

$$c(y) = \sum_{\kappa} b_\kappa y^{\nu+\kappa} \qquad (59)$$

Из выражения (59) следует, что

$$c'(y) = \sum_{\kappa} b_\kappa (\nu+\kappa) y^{\nu+\kappa-1} \qquad (60)$$

и

$$c''(y) = \sum_{\kappa} b_\kappa (\nu+\kappa)(\nu+\kappa-1) y^{\nu+\kappa-2} \qquad (61)$$

Подставляя (59), (60) и (61) в (58), получим

$$\sum b_\kappa (\nu+\kappa)(\nu+k-1) y^{\nu+\kappa-2} - 2\beta \sum b_\kappa (\nu+\kappa) y^{\nu+\kappa-1} +$$
$$+ \lambda^2 Q \sum_{\kappa} b_\kappa y^{\nu+\kappa-2} + 2\beta^2 \sum b_\kappa y^{\nu+\kappa-1} = 0 \qquad (62)$$

Для того чтобы это уравнение равнялось нулю, необходимо и достаточно, чтобы сумма коэффициентов при члене любой степени равнялась нулю. Рассмотрим коэффициенты при $y^{\nu+k-1}$ и $y^{\nu+k-2}$. Согласно указанному выше условию, сумма их должна быть равной нулю, т. е.

$$b_{\kappa+1}(\nu+\kappa+1)(\nu+\kappa) - 2\beta b_\kappa(\nu+\kappa) + \lambda^2 Q b_{\kappa+1} + 2\beta^2 b_\kappa = 0 \qquad (63)$$

или

$$[(\nu+\kappa+1)(\nu+\kappa) + \lambda^2 Q]\, b_{\kappa+1} = [2\beta(\nu+\kappa) - 2\beta^2]\, b_\kappa \qquad (64)$$

Ограничим полином в целях сохранения его конечности условиями: $b_0 = 0$ и $b_{n_v+2} = 0$, где $n_v = 1, 2, 3 \ldots$. Тогда для случая $\kappa = 0$ получим

$$[(\nu+1)\nu + \lambda^2 Q]\, b_1 = 0$$

или

$$(\nu+1)\nu = -\lambda^2 Q \qquad (65)$$

а для случая $\kappa = n_v + 1$ будем иметь

$$[2\beta(\nu + n_v + 1) - 2\beta^2]\, b_{n_v+1} = 0 \qquad (66)$$

откуда получаем

$$\nu + n_v + 1 = \beta \qquad (67)$$

или

$$\nu = \beta - n_v - 1$$

Подставляя (67) в (65), получаем

$$(\beta - n_v)(\beta - n_v - 1) = -\lambda^2 Q \qquad (68)$$

или, подставляя (48) в (68), находим

$$(\beta - n_v)(\beta - n_v - 1) = \frac{\lambda^2 D}{a^2} - \frac{\lambda^2}{a^2} E_{кол} - \frac{1}{4} \qquad (69)$$

После раскрытия скобок имеем

$$\beta^2 - 2\beta\left(n_v + \frac{1}{2}\right) + n_v(n_v + 1) = \frac{\lambda^2 D}{a^2} - \frac{\lambda^2}{a^2} E_{кол} - \frac{1}{4} \quad (70)$$

но, согласно (53)

$$\beta^2 = \lambda^2 D/a^2 \quad (71)$$

Поэтому

$$2\beta\left(n_v + \frac{1}{2}\right) - n_v(n_v + 1) - \frac{1}{4} = \frac{\lambda^2}{a^2} E_{кол}$$

откуда

$$E_{кол} = \frac{2\beta a^2}{\lambda^2}\left(n_v + \frac{1}{2}\right) - \frac{a}{\lambda^2}\left(n_v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (72)$$

Подставляя (48) и (53) в (72), найдем

$$E_{кол} = \frac{1}{2\pi} ah \sqrt{\frac{2D}{I_e}}\left(n_v + \frac{1}{2}\right) - \frac{a^2h^2}{8\pi^2 I_e}\left(n_v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (73)$$

Вводя обозначения

$$\omega_e = \frac{a}{2\pi}\sqrt{\frac{2D}{I_e}} \quad (74)$$

и

$$\alpha\omega_e = \frac{a^2h^2}{8\pi^2 I_e} = \frac{h}{4D}\omega_e^2 \quad (75)$$

формулу (73) приводим к виду

$$E_{кол} = h\omega_e\left(n_v + \frac{1}{2}\right) - h\omega_e\alpha\left(n_v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (76)$$

тождественному с эмпирической формулой (32).

Справедливость формулы (74), т. е. соответствие правой части равенства частоте собственных колебаний молекулы ω_e можно доказать, исходя из общего уравнения колебаний и формулы Морзе.

Напишем обычное уравнение колебаний

$$\mu d^2r/dt^2 = -dU(r)/dr \quad (77)$$

и введем новую переменную ρ, определенную равенством (22), при этом выражение (77) запишется в следующем виде:

$$I_e d^2\rho/dt^2 = -dU(\rho)/d\rho \quad (78)$$

Разлагая функцию Морзе (6) в ряд по степеням ρ и отбрасывая для случая малых колебаний степени ρ выше второй, получим

$$U(\rho) = U(0) + a^2\rho^2 D \quad (79)$$

откуда

$$dU(\rho)/d\rho = 2a^2\rho D \quad (80)$$

Подставляя (80) в (78), находим

$$\frac{d^2\rho}{dt^2} = -a^2\frac{2D}{I_e}\rho \quad (81)$$

Решение этого дифференциального уравнения имеет вид

$$\rho = c^{2\pi i\omega t} \quad (82)$$

Подставляя (81), (82) и значение второй производной ρ по t, найденной с помощью уравнения (82), в равенство (78), найдем

$$(2\pi\omega)^2 = a^2 2D/I_e \quad (83)$$

или

$$\omega = (a/2\pi)\sqrt{2D/I_e} \quad (84)$$

что доказывает справедливость равенства (74), а тем самым и (76).

Из выражения (75) вытекает, что

$$D = h\omega_e/4\alpha \quad (85)$$

а из выражения (74) — выражение (7).

Величину $\alpha\omega_e$ определяют из анализа полосатых спектров одновременно с ω_e, таким образом, выражения (85) и (7) позволяют определить константы a и D, входящие в формулу Морзе

ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА (ФОТОДИССОЦИАЦИЯ)

§ 5. Принцип Франка — Кондона. Типы потенциальных кривых. Структура полосатых спектров

С переходом электрона в высшее энергетическое состояние молекула переходит в возбужденное состояние. Этому новому состоянию молекулы соответствует верхняя потенциальная кривая рис. 18. Нижняя потенциальная кривая соответствует нормальному состоянию молекулы.

Процесс перехода электрона в высшее энергетическое состояние совершается весьма быстро, так что относительно тяжелые ядра в момент, когда переход электрона уже завершен, практически занимают свои прежние места. Поэтому переход электрона соответствует переходу с нижней потенциальной кривой в ту точку верхней потенциальной кривой, которая отвечает неизменному расстоянию между ядрами, т. е. лежит над ее прежним положением в невозбужденном состоянии. Наибольшее время ядра, находящиеся в некотором колебательном состоянии, пребывают в точках поворота, где они обладают наименьшей скоростью.

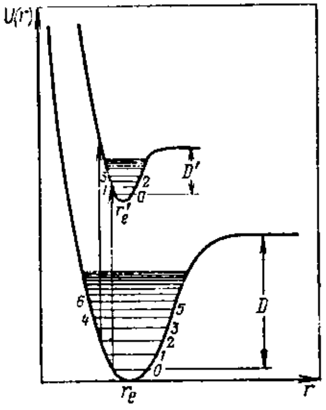


Рис. 18. Наиболее вероятные электронные переходы в двухатомной молекуле.

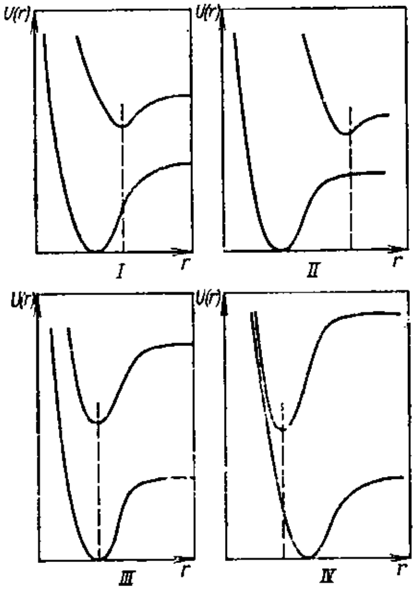


Рис. 19. Типы потенциальных кривых.

Энергия ядер в точках поворота, как уже сказано выше, целиком потенциальная. Поэтому наиболее вероятны переходы из точек, расположенных на нижней потенциальной кривой, соответствующих какому-нибудь возможному колебательному уровню, в точки верхней кривой, расположенные на одной вертикальной линии. Переходы подобного рода показаны на рис. 18. Переходы, представленные вертикальными линиями на кривых потенциальной энергии, начинающиеся из крайних положений ядер, наиболее вероятны. Возможны переходы и из других точек, характеризующих данный уровень, но они менее вероятны, и соответствующие полосы менее интенсивны. Это правило, устанавливающее возможность перехода с данного колебательного уровня на любой другой уровень, сформулировано Франком и позднее было обосновано квантовомеханически Кондоном. Поэтому это правило, рассмотренное нами в первоначальной формулировке без квантовомеханического уточнения, называется *принципом Франка — Кондона*.

Принцип Франка — Кондона позволяет разобраться в особенностях полосатых спектров на основании относительного расположения потенциальных кривых. На рис. 19 показаны четыре типа расположения потенциальных кривых друг относительно друга, характерных для молекул с атомной связью. Для молекул с первым типом расположения кривых характерно увеличение равновесного расстояния между ядрами в возбужденном состоянии. Энергия диссоциации молекул в возбужденном состоянии вследствие этого падает. Это наиболее распространенный случай. Примерами таких молекул будут N_2, P_2, O_2, Br_2, I_2, LiH, KH, SO и т. д. Второй тип расположения отличается от первого большим смещением потенциальной кривой возбужденного состояния вправо. Молекулы с таким типом расположения потенциальных кривых характеризуются сильным уменьшением энергии диссоциации в возбужденном состоянии и, согласно принципу Франка — Кондона, уменьшением числа полос в спектре, так как большинство переходов с нижней кривой на верхнюю приводит в состояние с запасом энергии, превышающим энергию диссоциации в возбужденном состоянии. Уже у Br_2 смещение потенциальной кривой возбужденного состояния настолько значительно, что с заметной интенсивностью проявляются лишь немногие дискретные полосы. У хлора смещение еще больше, и полосы не получаются вовсе. Примерами таких же молекул являются HCl, HBr и HI.

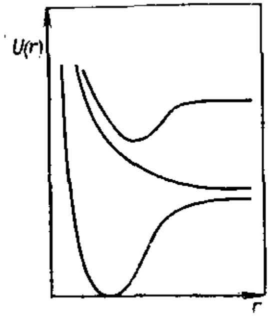
Для некоторых молекул наблюдаются потенциальные кривые третьего типа с неизменным межатомным расстоянием в нормальном и возбужденном состояниях. Обычно это сопровождается и одинаковой энергией диссоциации в нормальном и возбужденном состояниях. Тогда переходы из нормального состояния в возбужденные, как это вытекает из принципа Франка — Кондона, происходят на вращательные уровни, характеризующиеся одинаковыми квантовыми числами, т. е. $\Delta n_v = 0$. Примерами таких молекул являются молекулы CN, SiN.

И, наконец, существуют молекулы (CdH, HgH), которые характеризуются меньшим межатомным расстоянием в возбужденном состоянии, чем в нормальном (рис. 19, IV).

Иногда возбужденному состоянию отвечает кривая отталкивания (рис. 20). В этом случае всегда будут наблюдаться спектры диффузного характера, так как переход на кривую отталкивания влечет за собой диссоциацию молекулы. Примером такого типа перехода является сплошной спектр молекулярного водорода.

Для молекул с ионной связью переход в возбужденное состояние обусловлен переходом электрона от аниона к катиону, что приводит к сильному ослаблению связи. Обычно для ионных молекул потенциальные кривые нормального и возбужденного состояний пересекаются (рис. 21). Ионные молекулы часто распадаются на нейтральные невозбужденные атомы. Примером такого типа молекул являются молекулы галогенидов щелочных металлов. Их спектры при достаточной плотности пара имеют вид континуума с рядом максимумов, сгущающихся в красную сторону. Характер этих спектров легко понять с помощью принципа Франка — Кондона. Так как правая ветвь потенциальной кривой *2* на рис. 21 идет почти горизонтально, то небольшие изменения r (нерезкость) вблизи, например, точек a_1, a_2 ведут лишь к малым изменениям длин стрелок, а следовательно, и энергий переходов. Поэтому максимумы поглощения выражены резко и имеют вид последовательных узких спектральных полосок. Из рисунка видно, что все изменения в энергии перехода определяются нижней потенциальной кривой, поэтому расстояние между узкими полосками в спектре поглощения определяется колебательными квантовыми числами основного состояния.

Когда ионные молекулы поглощают свет в момент наибольшего сближения ядер, то, как видно из рис. 21, небольшие вариации в значении r ведут к значительному изменению длины стрелок. Поэтому вместо узких полосок в спектре получаются малые



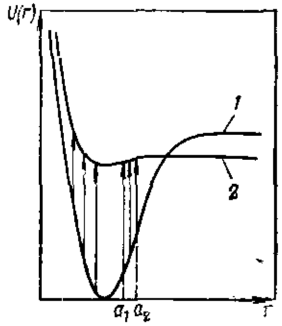


Рис. 20. Кривые потенциальной энергии, комбинирующиеся с кривой отталкивания.

Рис. 21. Переходы между уровнями нормального (*1*) и возбужденного (*2*) состояний ионной молекулы.

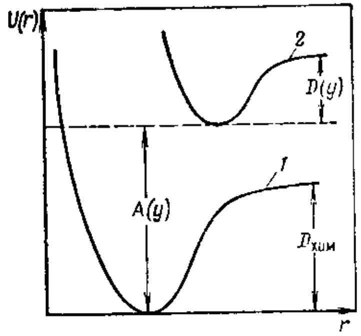
области абсорбции, которые отвечают различным степеням возбуждения продуктов распада молекул. Потенциальные кривые молекул с атомной и ионной связью, а также их спектры поглощения сильно отличаются, поэтому изучение спектров и характера потенциальных кривых позволяет устанавливать тип химической связи. Такого рода исследования показали, например, что молекулы галогеноводородных кислот HCl, HBr, HI, а также галогены таллия и серебра в газообразном состоянии являются не ионными, а ковалентными.

§ 6. Определение энергии диссоциации из спектроскопических данных

В некоторых случаях, когда спектр молекулы состоит из ряда полос, переходящих в фиолетовом конце в сплошную область поглощения, энергию диссоциации молекулы можно вычислить, определяя частоту места слияния кантов или, другими словами, частоту границы сплошной области поглощения. Например, для молекулы I_2 частоте места слияния кантов (2050 см$^{-1}$) соответствует квант 2,4 эВ. Энергия диссоциации молекулы иода по термохимическим данным составляет 1,5 эВ (144,3 кДж/моль, 34,5 ккал). Таким образом, месту слияния кантов и появлению сплошной области поглощения соответствует большая энергия, чем диссоциации.

Несоответствие спектроскопически и термохимически найденных значений объясняется тем, что молекула иода распадается под действием света на нормальный и возбужденный атом. Последнее подтверждается характером расположения потенциальных кривых нормального и возбужденного состояний молекулы (рис. 22) (молекула иода принадлежит к I типу). Так, из рисунка видно: энергия, необходимая для того, чтобы молекула распалась на два невозбужденных атома $D_{хим}$, меньше, чем энергия, затрачиваемая при фотохимической диссоциации, равная $A(y) + D(y)$. При фотохимической диссоциации происходит сначала электронное возбуждение молекулы и только потом (так как молекула может оказаться в состоянии, когда ее энергия оказывается больше энергии диссоциации в возбужденном состоянии) происходит распад молекулы на атомы.

Эти выводы можно проиллюстрировать для ясности схемой рис. 23. По вертикали на рисунке отложены колебательные уровни нормального и возбужденного состояний молекулы. Место слияния этих уровней соответствует наибольшей колебательной энергии, которую может иметь молекула в данном состоянии. Все высшие уровни неквантованы, так как молекула распадается на атомы. Область неквантованных уровней заштрихована. Если бы молекула, находясь в основном электронном состоянии, могла распадаться на атомы, то ее энергия диссоциации соответствовала бы $D_{хим}$, совпадающей со значением, находимым из термохимических данных. Фотохимический распад происходит в результате элек-



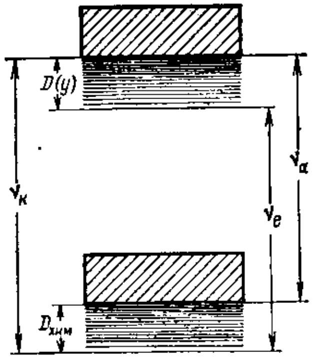


Рис. 22. Потенциальные кривые ковалентной двухатомной молекулы в нормальном (*1*) и возбужденном (*2*) состояниях.

Рис. 23. Схема расположения колебательных уровней нормального и возбужденного состояний двухатомной молекулы.

тронного возбуждения вследствие поглощения светового кванта. Энергия, необходимая для распада молекулы в этом состоянии, должна соответствовать $h\nu_к$. Это квант, отвечающий месту слияния полос. Энергии электронного возбуждения молекулы и продуктов ее распада соответствуют $h\nu_e$ и $h\nu_a$. Из рис. 23 видно, что энергия возбуждения одного из продуктов распада будет $h\nu_a$. Величина $D(y)$ соответствует энергии диссоциации молекулы в возбужденном состоянии. Таким образом, зная энергию электронных уровней, возникающих при диссоциации атомов, по границе сплошной области поглощения можно определить энергию диссоциации.

Возвращаясь опять к примеру с иодом, можно увидеть, что энергия электронного возбуждения одного из атомов иода, возникающего в результате диссоциации молекулы, равна 2,46 — 1,5 ≈ ≈ 0,9 эВ. Такой энергетический уровень у атома иода известен. Этому уровню отвечает метастабильное состояние, имеющее энергию на 0,94 эВ больше энергии нормального состояния $^2P_1$. Если учесть это обстоятельство, то легко увидеть, что значение энергии диссоциации, найденное из спектроскопических данных, хорошо согласуется со значением, полученным из термохимических данных.

Таблица 5. Энергии диссоциации молекул галогенов, найденные из спектроскопических и термохимических данных

Молекула	Длина волны границы слияния нм	$h\nu_к$	Терм продуктов распада, эВ	$D_{спектр}$		$D_{хим}$, кДж/моль
				эВ	кДж/моль	
Cl_2	478,5	2,58	$^2P_1 = 0,11$	2,47±0,02	238,5	238,5
Br_2	510,7	2,41	$^2P_1 = 0,45$	1,96±0,02	189,1	192,5
I_2	499,5	2,47	$^2P_1 = 0,94$	1,53±0,1	147,3	144,4

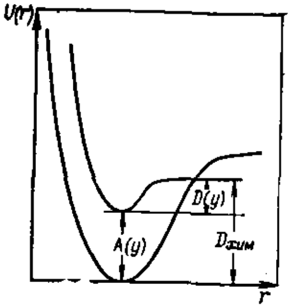


Рис. 24. Потенциальные кривые нормального и возбужденного состояний ионной молекулы.

В табл. 5 приведены результаты расчетов энергии диссоциации для галогенов.

Для молекул с ионной связью (в их спектрах отсутствует дискретная часть) место слияния кантов в спектрах поглощения непосредственно дает энергию диссоциации $D_{хим}$. Как показано, возбуждение ионной молекулы приводит к переходу электрона от аниона к катиону, следовательно, распад такой возбужденной молекулы приведет к образованию нейтральных атомов. Этот результат хорошо иллюстрируют потенциальные кривые нормального и возбужденного состояний ионной молекулы (рис. 24). Из рисунка видно, что

$$D_{хим} = D(y) + A(y) \tag{86}$$

Если спектр ионной молекулы сложный или полосы размыты и их интенсивность мала, удобнее определять энергию диссоциации путем вычисления частоты места слияния кантов с помощью специальной формулы.

При электронных переходах изменяются *основные* частоты (частоты колебаний молекулы в основном состоянии) колебаний. Если какая-либо частота в основном (нормальном) электронном состоянии молекулы равна ω'', а в возбужденном ω', то энергия в каждом состоянии будет равной:

$$E' = E'_e + \left(n'_v + \frac{1}{2}\right) h\omega' - \alpha' h\omega' \left(n'_v + \frac{1}{2}\right)^2 \tag{87}$$

$$E'' = E''_e + \left(n''_v + \frac{1}{2}\right) h\omega'' - \alpha'' h\omega'' \left(n''_v + \frac{1}{2}\right)^2 \tag{88}$$

Откуда частоты соответствующих спектральных линий

$$\nu = \nu_e + \left[\left(n'_v + \frac{1}{2}\right)\omega' - \left(n''_v + \frac{1}{2}\right)\omega''\right] - \left[\left(n'_v + \frac{1}{2}\right)^2 \alpha\omega' - \left(n''_v + \frac{1}{2}\right)\alpha''\omega''\right] \tag{89}$$

Это выражение легко преобразовать к виду

$$\nu = \nu_0 + \left(a'n'_v - b'n'^2_v\right) - \left(a''n''_v - b''n''^2_v\right) \tag{90}$$

где

$$\nu_0 = \nu_e + \frac{1}{2}\omega' - \frac{1}{2}\omega'' - \frac{1}{4}\omega'\alpha' + \frac{1}{4}\omega''\alpha''$$

$$a' = \omega' - \alpha'\omega' \qquad a'' = \omega'' - \alpha''\omega''$$

$$b' = \alpha'\omega' \qquad b'' = \alpha''\omega''$$

При наличии электронных переходов переходы $\Delta n_v = n'_v - n''_v$ могут быть любыми, и так как каждое изменение дает полосу,

то каждый электронный переход вызывает систему полос. Из формулы (90) видно, что при $n''_v = 0$

$$\nu = \nu_e + an_v - bn_v^2 \tag{91}$$

т. е. частота нулевой линии полосы ν зависит от n_v не линейно, а по параболическому закону, поэтому расстояния между уровнями уменьшаются с ростом значений n_v (рис. 25). Кривая $\alpha\alpha_1$, характеризующая переходы с уровня $n''_v = 0$ на любой другой уровень n'_v, проходит через максимум.

Ему соответствует начало сплошной области поглощения. В точке максимума кривой

$$d\nu/dn_v = 0 \tag{92}$$

Беря производную по n_v от выражения (91), получаем

$$d\nu/dn_v = a - 2bn_v \tag{93}$$

В точке максимума эта производная должна быть, согласно (92), равна нулю:

$$a - 2bn_{v_{макс}} = 0 \tag{94}$$

откуда

$$n_{v_{макс}} = a/2b \tag{95}$$

Подставляя (95) в (91), получаем

$$\nu_{макс} = \nu_e + \frac{a^2}{2b} - \frac{a^2}{4b} = \nu_e + \frac{a^2}{4b} \tag{96}$$

Величина $\nu_{макс}$ определяет границу области сплошного поглощения. Следовательно, с ее помощью можно рассчитать энергию, необходимую для фотохимической диссоциации $\varepsilon_к = h\nu_{макс}$. Зная последнюю и энергию возбуждения возникшего атома, можно найти энергию диссоциации молекулы.

Рассмотрим этот способ определения энергии диссоциации на примере спектра молекулярного брома. Полосы в спектре брома

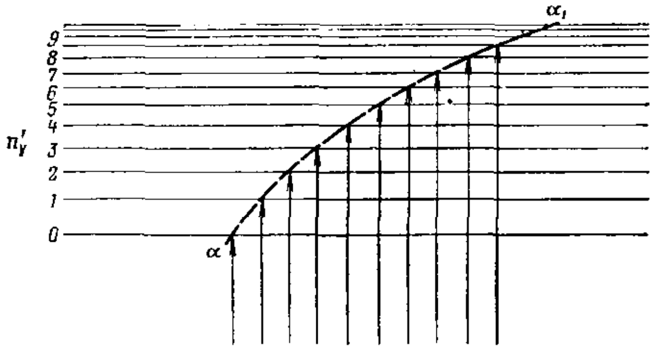


Рис. 25. Расстояния между колебательными уровнями как функция колебательного квантового числа.

описываются уравнением

$$\nu' = 16463 + \left(151n_v' - 1{,}82n_v'^2\right) - \left(326{,}6n_v'' - 1{,}72n_v''^2\right)$$

где ν' — волновое число.

Рассмотрим переходы, для которых $n_v'' = 0$; при этом

$$\nu' = 16463 - 151n_v' - 1{,}82n_v'^2 \qquad (97)$$

В точке максимума

$$d\nu'/dn_v' = 151 - 3{,}64n'_{v_{\text{макс}}} = 0$$

откуда можно определить значение $n'_{v_{\text{макс}}}$: оно равно 41,48.

Подставляя это значение в выражение (97), получим

$$\nu'_{\text{макс}} = 19\,595\ \text{см}^{-1} = 0{,}5105\ \text{нм} = 2{,}434\ \text{эВ} = 234{,}51\ \text{кДж/моль}$$

Энергия возбуждения возникающего атома брома соответствует 0,454 эВ, поэтому энергия диссоциации молекулы брома равна

$$D = 2{,}434 - 0{,}454 = 1{,}980\ \text{эВ} = 190{,}87\ \text{кДж/моль}$$

Энергию диссоциации двухатомной молекулы можно в некоторых случаях рассчитать и иначе. Как уже показано, энергия колебания молекулы

$$E_v = \left[\left(n_v + \frac{1}{2}\right) - \alpha\left(n_v + \frac{1}{2}\right)^2\right]h\omega$$

Если ввести волновые числа w', то колебательная энергия молекулы запишется в виде

$$E_v = hc\omega'(z - \alpha z^2) \qquad (98)$$

где $z = n_v + \frac{1}{2}$; c — скорость света.

С помощью выражения (98) можно определить максимальное значение колебательной энергии, возможное для данной молекулы. Для этого нужно производную dE_v/dz приравнять нулю и определить максимальное возможное значение колебательного квантового числа для данной молекулы.

Легко увидеть, что

$$dE_v/dz = hc\omega'(1 - 2\alpha z_{\text{макс}}) = 0$$

Откуда

$$z_{\text{макс}} = 1/2\alpha \qquad 99)$$

Подставляя (99) в (98), получаем

$$E_{v_{\text{макс}}} = hc\omega'/4\alpha \qquad (100)$$

Если энергию диссоциации выражать в $см^{-1}$, то очевидно, что

$$E_{v_{\text{макс}}} = hcD \qquad (101)$$

Сопоставляя выражение (100) с (101), окончательно получаем

$$D = \omega'/4\alpha \qquad (102)$$

Таким образом, для определения энергии диссоциации необходимо знать основную частоту колебаний ω' и константу ангармоничности α.

Рассмотрим, как определяют величины ω' и α из спектроскопических данных. Для газообразного хлористого водорода, например, найдено, что полосы находятся при следующих частотах:

$$0{,}867 \cdot 10^{14};\quad 1{,}705 \cdot 10^{14}\quad \text{и}\quad 2{,}521 \cdot 10^{14}\ \text{с}^{-1}$$

Известно, что

$$E_v' - E_v'' = (n_v' - n_v'')h\omega - \alpha h\omega\left[\left(n_v' + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(n_v'' + \frac{1}{2}\right)^2\right] \qquad (103)$$

Откуда частота колебаний, соответствующая данной полосе, равна

$$\nu = (n_v' - n_v'')\omega + \alpha\omega\left[\left(n_v'' + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(n_v' + \frac{1}{2}\right)^2\right] \qquad (104)$$

Если $n_v'' = 0$, то

$$\nu = n_v'\omega\left[1 - \alpha\left(n_v' + 1\right)\right] \qquad (105)$$

где $n_v'' = 1, 2, 3$.

Поэтому для HCl

$$\omega(1 - 2\alpha) = 0{,}867 \cdot 10^{14}$$

$$2\omega(1 - 3\alpha) = 1{,}705 \cdot 10^{14}$$

$$3\omega(1 - 4\alpha) = 2{,}521 \cdot 10^{14}$$

Решая систему из двух уравнений и беря из полученных значений средние, находим, что $\omega = 8{,}96 \cdot 10^{13}$; $\alpha = 0{,}01618$. Это позволяет определить энергию диссоциации:

$$D = \frac{8{,}96 \cdot 10^{13}}{4 \cdot 0{,}01618} = 1{,}384 \cdot 10^{15}\ \text{с}^{-1}$$

§ 7. Явление «предиссоциации»

Как уже отмечалось, в некоторых случаях, начиная с определенной длины волны, в колебательных спектрах внезапно (а иногда постепенно) исчезает вращательная структура полос. Полосы существуют, но имеют диффузный характер. Такие диффузные полосы прослеживаются вплоть до области сплошного поглощения в ультрафиолетовой части спектра; иногда вблизи области сплошного поглощения вращательная структура полос вновь восстанавливается. После освещения молекул светом с длиной волны, соответствующей диффузным участкам полос, обнаруживаются продукты их диссоциации.

Первоначально предполагали, что наличие диффузных полос свидетельствует о переходе молекул в особо активное состояние, предшествующее диссоциации, и поэтому названное «предиссоциацией». В действительности же, как показывают опыт и теория, появление диффузных полос связано с распадом молекулы. Несмотря на это, термин «предиссоциация» сохранился, так как механизм ее, как будет показано ниже, несколько отличается от рассмотренного ранее механизма фотохимической диссоциации,

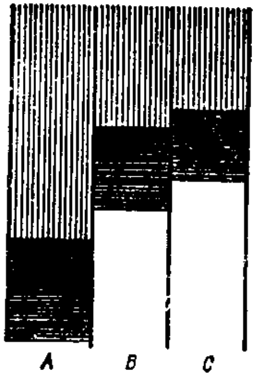


Рис. 26. Вибрационные уровни, соответствующие трем электронным состояниям *A*, *B* и *C*.

связанной с появлением сплошной области поглощения в коротковолновой части спектра.

Явление предиссоциации наблюдается у двухатомных молекул, таких как S_2, P_2, но чаще всего у многоатомных молекул: аммиака, ацетальдегида, бензола, пиридина, нафталина и др. Так, в спектре ацетальдегида от $\lambda = 348{,}4$ нм до $\lambda = 305{,}0$ нм полосы имеют отчетливую вращательную (ротационную) структуру. При $\lambda = 305{,}0$ нм полосы становятся диффузными, вращательная структура исчезает, хотя еще удается проследить около шестидесяти полос. При освещении ацетальдегида светом с длиной волны $\lambda > 305{,}0$ нм он не разлагается, но при освещении светом с длиной волны $\lambda < 305{,}0$ нм обнаруживаются продукты диссоциации ацетальдегида на CH_4 и CO.

Таким образом, исчезновение вращательной структуры полос объясняется тем, что молекула распадается за время, меньшее одного оборота, но она успевает совершить при этом значительное число колебаний (≈ 100), поэтому квантование колебательных движений остается возможным.

Квантовая механика позволила разработать теорию предиссоциации. Для понимания явления предиссоциации рассмотрим качественную сторону этой теории. Для каждого данного электронного состояния (терма) молекулы можно построить систему колебательных (вибрационных) уровней. На рис. 26 через *A*, *B*, *C* обозначены колебательные уровни, соответствующие трем электронным состояниям молекулы. Квантовая механика показывает, что существует конечная вероятность перехода системы с какого-нибудь дискретного уровня системы термов *B* в область континуума системы термов *A* или соответственно из дискретного уровня системы термов *C* в область континуума системы термов *B*, граничащую с этим уровнем. Переход с дискретного уровня одной системы уровней в сплошную область другой системы уровней возможен при выполнении правил отбора для электронных переходов: оба уровня должны иметь одинаковый полный импульс вращения *J*, т. е. $\Delta J = 0$; моменты вращения λ электронов относительно линии, соединяющей ядра, должны отличаться не больше, чем на единицу, т. е. $\Delta\lambda = 0$ или ± 1; оба уровня должны принадлежать электронным состояниям одинаковой мультиплетности, т. е. $\Delta S = 0$; они должны обладать одинаковой симметрией для отражения в начале координат, а для молекул, состоящих из двух одинаковых ядер, они должны также обладать одинаковой симметрией в отношении ядер. Кроме того, должны выполняться условия,

налагаемые на колебательные состояния ядер принципом Франка — Кондона.

Для молекулы, находящейся на высоком колебательном уровне в возбужденном состоянии, есть две возможности: либо вернуться в более низкое энергетическое состояние путем излучения света, либо перейти в состояние, где ее уровни энергии окажутся в континуумс, т. е. избыток энергии пойдет на разрыв химической связи — диссоциацию. Таким образом, если переход от дискретной системы уровней к сплошной разрешен соответствующими правилами отбора, то наступление предиссоциации должно сказаться не только в том, что исчезнет ротационная структура полос, но и в том, что уменьшится интенсивность флуоресценции. Последнюю используют для установления наличия предиссоциации. Во многих случаях такой метод установления предиссоциации оказывается более удобным, чем обнаружение расширения вращательных линий в полосе. Например, при облучении NH_3 светом, длина волны которого соответствует области предиссоциации, полностью исчезает флуоресценция и распад аммиака оказывается независимым от давления. Эти факты совершенно однозначно указывают на то, что диссоциация аммиака происходит непосредственно в результате поглощения света, а не в результате дополнительного столкновения молекул.

Процесс предиссоциации легче всего можно себе представить, рассматривая с учетом принципа Франка — Кондона потенциальные кривые (рис. 27, *а*).

Кривая *1* на рис. 27, *а* и *б* соответствует нормальному состоянию. В результате электронного возбуждения молекула переходит в новое энергетическое состояние, которому соответствует кривая *2*; еще большему запасу электронной энергии соответствует

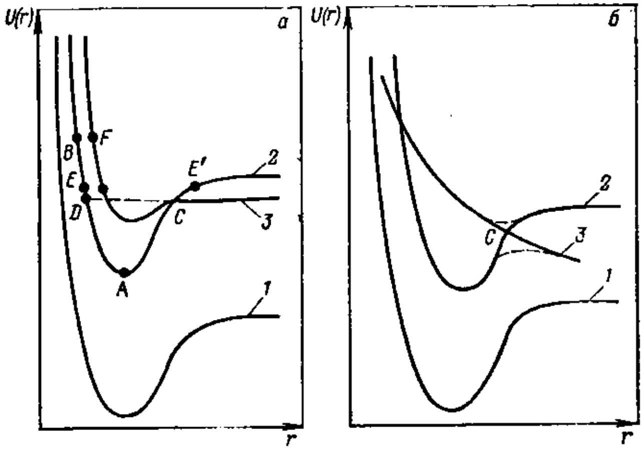


Рис. 27. Два случая возможного расположения потенциальных кривых для объяснения появления диффузных полос в колебательных спектрах молекул.

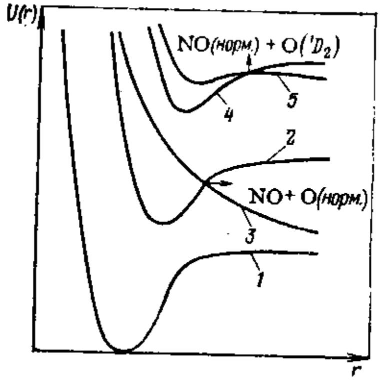


Рис. 28. Потенциальные кривые молекулы NO_2.

кривая *3*. Пока верхний колебательный уровень лежит ниже точки *D*, молекула вполне устойчива и в спектре наблюдаются полосы линейчатой структуры. Начиная с уровня *D* и выше его в спектре появляются диффузные полосы. Появление их легко объяснить, рассматривая поведение молекулы, энергии колебания которой соответствуют точкам, расположенным выше точки *D*.

Пусть, например, молекула при возбуждении попадает на уровень *E*. Колебания ядер молекулы и изменения потенциальной энергии молекулы могут быть наглядно представлены движением тяжелого шарика, двигающегося по потенциальной кривой *2*. Шарик, поднятый на уровень *E* и предоставленный самому себе, будет двигаться со все возрастающей скоростью и, пройдя низшую точку потенциальной кривой с максимальной кинетической энергией, вновь поднимется до точки *E*, лежащей на уровне *E*. При обратном движении, когда шарик попадет в точку *C*, у него будет две возможности: или катиться вниз по прежней кривой, или перейти на кривую *3* без изменения кинетической энергии в согласии с принципом Франка — Кондона. Если шарик перейдет на кривую *3*, то, катясь по ней, он поднимется выше уровня *D*, и поэтому при движении обратно по этой же кривой он выскочит за ее пределы. Физически это будет соответствовать диссоциации молекулы, причем составные части молекулы разлетятся с определенной кинетической энергией. Очевидно, что чем выше уровень, на который переходит молекула по сравнению с уровнем *D*, тем с большей кинетической энергией разлетятся осколки молекулы. Но чем выше над уровнем *D* расположен уровень *E*, на который переходит молекула, тем большей скоростью обладают колеблющиеся ядра при прохождении точки пересечения *C* потенциальных кривых, поэтому тем больше вероятность, что молекула «проскочит» эту опасную точку и останется на кривой *2*. Отсюда понятно, почему иногда в ультрафиолетовой части спектра вновь восстанавливается ротационная структура полос. В рассматриваемом случае граница предиссоциации, соответствующая энергии точки *C*, будет резкой.

Если кривая *3* является кривой отталкивания (рис. 27, *б*), то переход на эту кривую оказывается возможным и ниже точки *C*. Это так называемый *туннельный эффект*. Переход возможен между точками кривых *2* и *3*, соединенных пунктирной кривой. В этом случае размывание полос начинается ранее границы предиссоциации *C*.

Интересна и хорошо изучена предиссоциация NO_2. Спектры поглощения показывают два «места» предиссоциации: постепенное размывание линий в полосе наблюдается около $\lambda = 380{,}0$ нм и при 245,9 нм. Первое «место» предиссоциации соответствует пересечению потенциальных кривых *2* и *3* рис. 28 и приводит к возникновению NO и нормального атома кислорода. При пересечении потенциальных кривых *4* и *5* наблюдается второе «место» предиссоциации, соответствующее образованию NO и возбужденного атома кислорода в состоянии $^1D_2$. В области предиссоциации, когда полностью затухает флуоресценция, фотохимическая диссоциация молекулы идет с квантовым выходом 2. Этот факт позволяет предположить, что реакция протекает по следующему механизму:

$$\begin{array}{l} NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O \\ NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2 \\ \hline 2NO_2 + h\nu \longrightarrow 2NO + O_2 \end{array}$$

Точно определить «место» первой диссоциации, как видно из характера потенциальных кривых и сказанного выше о возможности в таких случаях туннельного эффекта, довольно трудно. Второе «место» диссоциации, как видно из кривых, можно определить точно. Как уже сказано, «место» второй предиссоциации лежит около 245,9 нм. Этой длине волны соответствует квант энергии 486,18 кДж/моль. Энергия возбуждения кислорода, соответствующая уровню $^1D_2$, равна 189,95 кДж/моль. Поэтому энергия отщепления первого атома кислорода от NO_2 будет 486,18 — — 189,95 = 296,23 кДж/моль.

Эти данные позволяют определить энергию диссоциации кислорода на атомы с помощью закона Гесса. Из термохимических данных известно, что

$$NO_2 \longrightarrow NO + \frac{1}{2}O_2 - 56{,}4 \text{ кДж}$$

Вычитая из этого уравнения уравнение фотохимической реакции

$$NO_2 \longrightarrow NO + O - 296{,}2 \text{ кДж}$$

и умножая полученный результат на два, находим

$$O_2 \longrightarrow O + O - 479{,}5 \text{ кДж}$$

Как уже указывалось, для того, чтобы процесс предиссоциации был возможен, необходимо соблюдение правил отбора. Эти правила отбора могут быть нарушены, при помещении молекулы в электрическое или магнитное поле. Так, флуоресценция паров иода, возбужденных светом с λ зеленой ртутной линии, может быть потушена достаточно интенсивным магнитным полем. Как ясно из опыта и как показывает характер потенциальных кривых, при этом происходит диссоциация молекулы иода на атомы. В отсутствие магнитного поля этот процесс запрещен

правилами отбора. При наложении магнитного поля в данном случае снимается правило, требующее $\Delta J = 0$, вследствие чего становится возможным процесс предиссоциации. Это явление получило название *магнитного тушения флуоресценции.*

Снимать условия запрета может и присутствие посторонних атомов. Например, молекулы I_2 спонтанно диссоциируют в присутствии атомов кислорода или аргона при действии света с частотами из области дискретного спектра абсорбции ($\lambda = 510{,}0$ нм). Такое явление получило название *индуцированной предиссоциации.* Оно обнаружено для молекулярных газов I_2, Br_2, Te_2, S_2. N_2, NO. В общем виде механизм этого процесса может быть записан

$$AB^* + X \longrightarrow A + B + X \quad (106)$$

где AB^* — возбужденная молекула AB.

Явление предиссоциации представляет очень большой интерес для проведения фотохимических реакций, так как при затрате небольших количеств энергии, меньших, чем это соответствует сплошной области поглощения, удается вызвать распад молекулы на атомы. Особый интерес в этом отношении представляет явление индуцированной предиссоциации.

Элементарные фотохимические процессы можно свести к двум типам: 1) первичному электронному возбуждению молекулы, испытывающей затем распад или превращение при соударении, и 2) спонтанной фотохимической диссоциации. При облучении молекул светом с частотами, соответствующими дискретной области абсорбции, возможны процессы первого типа, а при облучении светом с частотами, соответствующими сплошной области спектра, наблюдаются процессы второго типа.

Процесс диссоциации иногда наблюдается при столкновении фотохимически возбужденных молекул с невозбужденными молекулами иной природы. Очевидно, этот процесс происходит вследствие передачи при столкновении энергии возбужденных молекул невозбужденным молекулам, и если эта переданная энергия оказывается больше их энергии диссоциации, они распадаются на части. Передача энергии возбуждения другим молекулам называется ударом второго рода. Процесс диссоциации в результате удара второго рода получил название *сенсибилизированной диссоциации.*

Это явление было открыто, когда установили образование атомов водорода в смеси ртути и водорода при облучении светом с длиной волны, соответствующей линии возбуждения ртути. Этот процесс может быть изображен следующим образом:

$$\begin{aligned} Hg + h\nu &\longrightarrow Hg^* \\ H_2 + Hg^* &\longrightarrow H + H + Hg \end{aligned} \quad (107)$$

Процесс этот вполне возможен, поскольку энергия диссоциации молекул водорода равна 4,4 эВ, а первый уровень возбуждения ртути 4,9 эВ.

ОБМЕН ЭНЕРГИЕЙ ПРИ СОУДАРЕНИЯХ. ДИССОЦИАЦИЯ И ОБРАЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛ

§ 8. Обмен кинетической энергией при упругом ударе

Рассмотрим сначала обмен кинетической энергией упругих частиц при центральном ударе. Обозначим массу первой частицы через m_1, ее скорость до удара v_1, а после удара u_1, массу второй частицы m_2, скорость до удара v_2, а после удара u_2. Тогда, согласно закону сохранения энергии и количества движения доля энергии первой частицы α, которая будет передана второй, равна

$$\alpha = \frac{m_2u_2^2 - m_2v_2^2}{m_1v_1^2} = \frac{m_1v_1^2 - m_1u_1^2}{m_1v_1^2} = 1 - \left(\frac{u_1}{v_1}\right)^2 \quad (108)$$

Величину α можно выразить через исходные скорости частиц следующим образом

$$\left.\begin{aligned} m_1\left(v_1^2 - u_1^2\right) &= m_2\left(u_2^2 - v_2^2\right) \\ m_1(v_1 - u_1) &= m_2(u_2 - v_2) \end{aligned}\right\} \quad (109)$$

Деля верхнее уравнение на нижнее, получим

$$v_1 + u_1 = v_2 + u_2 \quad (110)$$

Умножая выражение (110) на m_2 и вычитая полученное равенство из второго уравнения системы (109), находим

$$m_1v_1 - m_2v_1 + 2m_2v_2 = m_1u_1 + m_2u_1 \quad (111)$$

откуда

$$u_1 = [2m_2v_2 + (m_1 - m_2)v_1]/(m_1 + m_2) \quad (112)$$

Подставляя выражение (112) в (108), получим

$$\alpha = 1 - \left[\frac{(m_1 - m_2) + 2m_2(v_2/v_1)}{m_1 + m_2}\right]^2 \quad (113)$$

Если предположить, что скорость ударяемой частицы $v_2 = 0$, то

$$\alpha = 4m_1m_2/(m_1 + m_2)^2 \quad (114)$$

Из этого выражения видно, что если $m_1 = m_2$, то $\alpha = 1$, т. е. вся энергия ударяющей частицы будет передана ударяемой. Если $m_1 \ll m_2$, то, пренебрегая значением в знаменателе выражения (114), получим

$$\alpha = 4m_1/m_2 \quad (115)$$

Допустим, что ударяющая частица — электрон, а ударяемая — молекула водорода H_2. Так как масса атома водорода в 1836 раз больше массы электрона, то

$$\alpha = 4\frac{1}{2 \cdot 1836} \approx 0{,}001$$

т. е переданная энергия будет очень мала. Электрон после удара переменит только направление движения, сохранив почти всю прежнюю скорость.

Так как масса электрона очень мала, он не может при упругом соударении с молекулой передать ей свою кинетическую энергию, чтобы повысить ее вращательную или колебательную энергию. Для перехода кинетической энергии поступательного движения в колебательную наиболее эффективен удар вдоль оси молекулы. Но даже и при таком ударе вследствие невыгодного соотношения масс может быть передана лишь небольшая доля кинетической энергии электрона. Несмотря на это, при некоторых обстоятельствах переход кинетической энергии поступательного движения электрона в колебательную энергию молекулы, с которой он сталкивается, оказывается возможным. Электрон своим электрическим полем может так исказить внутреннее поле молекулы, что произойдет изменение ее колебательного состояния. Опыт показал, что электроны, обладающие энергией 5 эВ, возбуждают колебательные уровни молекул N_2 и CO. Вращательное движение молекулы при этом не изменяется. Если считать, что возбуждаются лишь первые колебательные уровни, то расчет показывает: вероятность возбуждения молекулы азота равна 1/110, а молекулы CO — 1/30. Энергия колебательных уровней этих молекул почти одинакова. Различные вероятности возбуждения указанных молекул объясняются тем, что молекула моноксида углерода обладает собственным дипольным моментом, а это увеличивает взаимодействие ее с электроном.

§ 9. Переход кинетической энергии поступательного движения в энергию электронного возбуждения

Исходя из классических представлений переход кинетической энергии поступательного движения электрона в энергию электронного возбуждения атома или молекулы можно рассматривать как неупругий удар. При неупругом ударе деформация ударяющихся тел увеличивается до тех пор, пока скорость их не сравняется (т. е. $u_1 = u_2 = u$), после чего сталкивающиеся тела двигаются вместе.

По закону сохранения количества движения

$$m_1v_1 + m_2v_2 = (m_1 + m_2)\,u \tag{116}$$

откуда

$$u = (m_1v_1 + m_2v_2)/(m_1 + m_2) \tag{117}$$

Количество движения, которым обмениваются шары при неупругом ударе

$$k = m_1u - m_1v_1 = m_2u - m_2v_2 \tag{118}$$

Потеря кинетической энергии при неупругом ударе

$$I = \frac{1}{2}m_1v_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2 - \left(\frac{1}{2}m_1u^2 + \frac{1}{2}m_2u^2\right) \tag{119}$$

Подставляя в (119) выражение (117), получим

$$I = \frac{1}{2}\,\frac{m_1m_2}{m_1 + m_2}(v_1 - v_2)^2 \tag{120}$$

Доля кинетической энергии, переходящая во внутреннюю

$$\beta = \frac{I}{T} \leqslant \frac{m_1m_2(v_1 - v_2)^2/(m_1 + m_2)}{m_1v_1^2 + m_2v_2^2} \tag{121}$$

Знак равенства соответствует центральному удару; при нецентральном ударе доля переданной энергии меньше.

Если скорость ударяемой частицы будет $v_2 = 0$, то

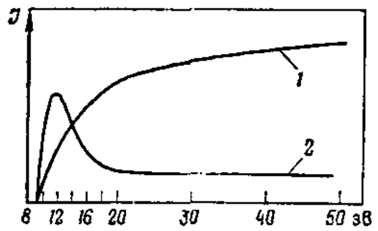
$$\beta \leqslant m_2/(m_1 + m_2) \tag{122}$$

Если первая частица — электрон, а вторая — молекула, то $m_1 \ll m_2$ и, следовательно, при неупругом ударе $\beta = 1$, т. е. вся энергия электрона может целиком перейти в энергию электронного возбуждения атома или молекулы. Опыт показывает, что такой переход подчинен квантовым законам. Он возможен только при условии, что энергия ударяющего электрона равна энергии, необходимой для перевода электрона в молекуле из заданного состояния в любое другое состояние, разрешенное квантовыми условиями отбора. Если столкновения между электронами и атомами или молекулами ведут к возбуждению атомов или молекул за счет кинетической энергии электронов, то такие столкновения называются *ударами первого рода*. Исследуя столкновения электронов с атомами, Франк и Герц разработали удобные методы определения резонансных, критических и ионизационных потенциалов атомов.

Возбуждение или ионизация атомов при столкновении их с электронами зависят от энергии или скорости последних. В большинстве случаев вероятность возбуждения (отношение числа столкновений электрона и атома, приводящих к возбуждению, к общему числу столкновений) соответствующего уровня атомов возрастает до максимума с ростом скорости электронов, начиная с некоторого значения, а при дальнейшем увеличении скорости электронов вероятность возбуждения падает. Кривые, дающие зависимость вероятности возбуждения I от скорости электронов (в вольтах), называются *кривыми функции возбуждения*.

Положение максимума на кривой функции возбуждения зависит от мультиплетности исходного и возбужденного уровня (терма) атома. При возбуждении термов той же мультиплетности, что и исходный терм атома, функция возбуждения нарастает довольно медленно, достигая максимального значения при больших значениях скоростей электронов. Скорость электронов в этих случаях обычно в несколько раз превышает минимальное значение скорости (энергии) электрона, при которой оказывается возможным возбуждение атома.

Если же в результате удара электрона возбуждается терм иной мультиплетности, чем исходный терм, то функция возбуждения быстро достигает максимума и затем быстро уменьшается. Оба указанных случая зависимости вероятности возбуждения от скорости электронов иллюстрируются рис. 29, где показана функция возбуждения для двух близких линий ртути. При возбуждении



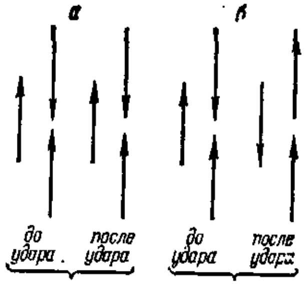


Рис 29. Функции возбуждения для двух близких линий ртути:
1 — 265,5 нм ($4^1D_2 - 2^3P_1$); *2* — 265,3 нм ($4^3D_1 - 2^3P_1$).

Рис 30. Схема конфигураций спинов свободного электрона и электрона атома до и после соударения:
а — без изменения мультиплетности; *б* — с изменением мультиплетности.

одной линии атом ртути переходит из нормального состояния 1^1S_0 в состояние 4^1D_2. При этом мультиплетность не меняется. Возбужденный атом через некоторое время переходит из этого возбужденного состояния 4^1D_2 в состояние 2^3P_1, что связано с испусканием света с длиной волны 265,5 нм. Возбуждение второй линии связано с переходом из состояния 1^1S_0 в состояние 4^3D_1. Переход происходит между состояниями с разной мультиплетностью и называется *интеркомбинационным.*

При интеркомбинационном переходе ударяющий и ударяемый электроны атома меняются местами. Ударяющий электрон занимает место ударяемого. Для такого обмена электронов необходимо определенное время, поэтому такой переход возможен при малых скоростях движения электрона; при больших скоростях обмен становится затруднительным. Схема конфигураций спинов электрона в атоме и ударяющем электроне для процессов возбуждения, происходящих с изменением и без изменения спинов, показана на рис. 30. Вероятность возбуждения сильно зависит от природы атомов и их термов. Возбуждающее действие электронного удара более эффективно, чем действие света. Это объясняется тем, что электрическое поле электрона снимает запреты с переходов. Например, правило сохранения мультиплетности $\Delta S = 0$ заменяется в случае бомбардировки молекулы электронами менее жестким правилом:

$$\Delta S = 0, \pm 1$$

Это правило получается как следствие возможности обмена местами ударяемого и ударяющего электронов, благодаря чему электронный спин может или остаться прежним или измениться на $+1$ или -1. Вероятность ионизации электронным ударом имеет максимум при энергии электронов, равной ~ 100—200 эВ, и обычно составляет несколько десятков процентов.

При бомбардировке молекулы электронами происходят разнообразные процессы ионизации и диссоциации. Пока нет теории,

которая позволила бы рассчитать вероятность протекания определенного процесса возбуждения молекулы или ее распада на составные части. Столкновение электрона, обладающего малой энергией, с молекулой обычно приводит к переводу молекулы на более высокие вращательные, колебательные или электронные энергетические уровни. При повышении скорости движения электронов достигается момент, когда энергия ударяющего электрона оказывается достаточной для ионизации молекулы.

Потенциал ионизации молекулы складывается из энергии разрываемой химической связи, потенциала ионизации образовавшегося ионизированного осколка молекулы, кинетической энергии и энергии возбуждения всех образовавшихся осколков. При повышении энергии электронов возбуждение ионизированной молекулы может привести к диссоциации, в результате которой появляются ионы с меньшей массой, а также могут образоваться и нейтральные осколки молекулы.

Наименьшая энергия электрона, при которой происходит диссоциация молекулы с образованием новых ионов, носит название *потенциала появления.* Потенциалы появления особенно удобно измерять с помощью масс-спектрометров. Диссоциация молекулы под действием удара электрона обычно следует непосредственно за возбуждением молекулы и похожа на рассмотренный нами процесс фотодиссоциации. В обоих случаях имеет место переход молекулы на кривую отталкивания или в такую область кривой устойчивого возбуждения, где энергия молекулы оказывается больше энергии диссоциации на соответствующие продукты.

Потенциалы появления некоторых ионов в метане, измеренные с помощью масс-спектрометра, приведены в табл. 6.

Интересно, что введение в молекулу изотопных атомов часто приводит к значительному изменению вероятности расщепления связи при бомбардировке электроном. Так, связь C—D в метане, этане и пропане слабее, чем связь C—H в тех же молекулах. Кроме того, изотопное замещение вообще приводит к ослаблению соседних с замещенной связей C—H. Вероятность расщепления связи $^{12}C—^{12}C$ оказывается на 20 % больше, чем вероятность расщепления связи $^{12}C—^{13}C$.

Таблица 6. Потенциалы появления ионов при бомбардировке электронами метана

Реакция	Потенциал появления, эВ	Реакция	Потенциал появления, эВ
$CH_4 \longrightarrow CH_4^+$	13,1	$CH_4 \longrightarrow H^+ + :CH_2 + H$	22,7
$CH_4 \longrightarrow CH_3^+ + H$	14,4	$CH_4 \longrightarrow :CH^+ + 3H$	23,3
$CH_4 \longrightarrow CH_2^+ + H_2$	15,7	$CH_4 \longrightarrow H^+ + C + 3H$	29,4

Рассмотрим расчет энергии связи по потенциалу появления. При бомбардировке пропана электронами потенциал появления иона $C_2H_5^+$ равен 14,5 В:

$$C_3H_8 \longrightarrow C_2H_5^+ + \dot{C}H_3 \qquad \Delta H^\circ = 14{,}5 \text{ эВ}$$

Энергия этой реакции должна равняться сумме энергии разрыва связи $D_{CH_3-C_2H_5}$ и энергии ионизации радикала $\cdot C_2H_5$.

Потенциал появления иона $C_2H_5^+$ при диссоциации этана равен 15,2 В:

$$C_2H_6 \longrightarrow C_2H_5^+ + H \qquad \Delta H^\circ = -15{,}2 \text{ эВ}$$

Он равен энергии разрыва связи $D_{C_2H_5-H}$ и энергии ионизации радикала $\cdot C_2H_5$. Из термохимических данных известно, что

$$CH_4 + C_2H_6 \longrightarrow C_3H_8 + 2H \qquad \Delta H^\circ = 5{,}08 \text{ эВ}$$

Если эти уравнения сложить, получим

$$CH_4 \longrightarrow \dot{C}H_3 + H \qquad D_{CH_3-H} = 4{,}38 \text{ эВ}$$

Полученное значение энергии связи С—Н достоверно с точностью $\pm 0{,}25$ эВ и равно $422{,}6 \pm 18{,}8$ кДж/моль. Это значение согласуется со значением 431,0 кДж/моль, вычисленным теоретически, а также приблизительно совпадает со средним значением, найденным кинетическим и фотохимическим методами, которые дают соответственно 451,9 и 396,6 кДж/моль.

При бомбардировке молекул электронами наблюдается образование не только положительных ионов, но и отрицательных. Например, при бомбардировке метана электронами наблюдается появление ионов CH_2^-, CH^-, C^- и H^-. Присоединение электронов к молекулам, радикалам или атомам объясняется наличием у них сродства к электрону. При образовании отрицательных ионов очень часто энергия, выделяющаяся при присоединении электрона, превосходит энергию диссоциации молекулы. Так, в случае галогенов наблюдается процесс

$$e^- + X_2 \longrightarrow X^- + X$$

где X — атом галогена.

Аналогичный процесс наблюдается и для галогеноводородов:

$$e^- + HCl \longrightarrow Cl^- + H$$

Образование отрицательных ионов происходит во многих газах, например в NH_3, N_2O, SO_2, H_2S, H_2O. Образуются ионы NH^-, O^-, SO^-, HS^- и HO^-.

При столкновении электронов с возбужденными молекулами возможна передача энергии возбуждения молекулы электрону, в результате чего молекула переходит в нормальное состояние без излучения. Такая передача энергии возбуждения какой-нибудь частице с переходом молекулы на низший энергетический уровень без излучения получила название *удара второго рода.*

§ 10. Ионизация молекул атомным и ионным ударом

Доля кинетической энергии, переходящая во внутреннюю, как это было показано, определяется равенством (122). Если $m_1 \approx m_2$, то

$$T \geqslant 2I \qquad (123)$$

Таким образом, кинетическая энергия ударяющей частицы должна быть в два раза больше энергии возбуждения. Опыт подтверждает это заключение. Действительно, при ионизации атомов атомами, энергия, при которой быстрый атом может ионизировать атом этого же газа, приблизительно равняется удвоенному потенциалу ионизации. Это видно из приведенных ниже данных:

Атом	He	Ne	Ar
Удвоенный потенциал ионизации $2I$, эВ	49	43	31
Энергия вызывающего ионизацию атома, эВ	60	60	40

С повышением энергии ударяющего атома вероятность ионизации увеличивается, причем ионизирующая способность тяжелых атомов выше. Так, при энергии ударяющего атома в 100 эВ каждый атом аргона ионизирует в среднем около двух атомов Ar, 10 атомов Ne — около одного атома Ne и только 100 атомов He ионизируют один атом He. При ионизации атомов ионами соотношения несколько меняются. Ударяющий ион должен преодолеть отталкивание, возникающее в результате ионизации атома. В этом случае энергию ударяющего иона, который вызывает ионизацию, приближенно можно представить в виде суммы

$$v = 2(I + U) \qquad (124)$$

где U — потенциальная энергия двух ионов, равная $e^2/(r_1 + r_2)$ (r_1 и r_2 — радиусы ионизирующего и вновь возникающего иона).

Коэффициент 2 справедлив только для ионов, массы которых близки. Опытным путем найдено, что ионы аргона Ar^+ начинают ионизировать атомы Ar по достижении скорости, соответствующей 330 эВ. Ионизация атомов He и Ne становится заметной лишь при скорости ударяющих ионов He^+ и Ne^+ больше 500 эВ. При ударном возбуждении атомов и молекул потенциал возбуждения в случае ионов много выше, чем в случае электронов.

§ 11. Термическая диссоциация

Диссоциация молекул в результате теплового воздействия может происходить или за счет поглощения молекулами энергии или за счет столкновений молекул. Диссоциация молекул в результате поглощения энергии принципиально ничем не отличается от процесса фотохимической диссоциации.

При диссоциации молекул, протекающей по второму механизму, связанному со столкновениями молекул, главную роль играет колебательная энергия и отчасти вращательная энергия молекул. Если в результате столкновения молекул колебательная энергия

одной из них возрастает, то эта молекула в результате последующих столкновений может перейти в состояние с меньшим или же большим запасом колебательной энергии. Обычно в результате одного столкновения передается один колебательный квант. Вероятность передачи колебательных квантов путем соударений резко увеличивается с ростом температуры. Если двухатомная молекула в результате столкновений перейдет в состояние, в котором ее колебательная энергия будет соответствовать колебательному квантовому числу $n_{v_{\text{макс}}} - 1$, то следующее соударение, приводящее к возрастанию колебательной энергии молекулы, вызывает ее диссоциацию. Процесс может быть изображен схемой

$$X_2\,(n_{v_{\text{макс}}} - 1) + X_2 \longrightarrow [X_2\,(n_{v_{\text{макс}}})X_2] \longrightarrow X + X + X_2$$

(В квадратных скобках изображено состояние в момент соударения).

В сложных молекулах накопление колебательной энергии идет по всем связям, поэтому общая колебательная энергия может превосходить энергию диссоциации. Эта накопленная колебательная энергия, мигрируя внутри молекулы, может сосредоточиться на одной из связей, что и приведет к распаду молекулы. Если время, необходимое для сосредоточения энергии на одной определенной связи, сопоставимо со временем соударения, то реакция термической диссоциации будет протекать по бимолекулярному закону. Если это время больше времени соударения, то распад молекулы будет отделен от соударения временным промежутком, а механизм диссоциации будет мономолекулярным.

Некоторую роль в процессе термической диссоциации молекул играет и вращательная энергия.

Вращательная энергия молекулы равна

$$E_{\text{вр}} = I\omega^2/2 \qquad (125)$$

где I — момент инерции молекулы; ω — угловая скорость вращения.

Подставим в выражение (125) значение момента инерции

$$I = \mu r^2 \qquad (126)$$

где μ — приведенная масса двухатомной молекулы; r — расстояние между ядрами.

Умножив числитель и знаменатель выражения (125) на μr^2 получим

$$E_{\text{вр}} = \mu^2 r^2 r^2 \omega^2/2\mu r^2 \qquad (127)$$

Но $r\omega = v$ (v — линейная скорость вращения), поэтому выражение (127) можно записать

$$E_{\text{вр}} = \mu^2 v^2 r^2/2\mu r^2 \qquad (128)$$

или, так как $\mu v r = p$ (p — импульс вращения)

$$E_{\text{вр}} = p^2/2\mu r^2 \qquad (129)$$

Из квантовой теории известно, что вращательная энергия молекул равна

$$E_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I}\, n_r\,(n_r + 1) \qquad (130)$$

где h — постоянная Планка; n_r — вращательное квантовое число.

Внутреняя энергия $W(r)$ молекулы складывается из потенциальной $U(r)$ и вращательной $E_{\text{вр}}$

$$W(r) = U(r) + p^2/2\mu r^2 \qquad (131)$$

Дифференцируя это выражение, находим

$$W'(r) = \frac{dU(r)}{dr} - \frac{p^2}{\mu r^3} \qquad (132)$$

или

$$-f(r) = \frac{dU(r)}{dr} - \frac{p^2}{\mu r^3} \qquad (133)$$

где $f(r)$ — сила, действующая между атомами.

Из последнего выражения видно, что при большом n_r центробежная сила $p^2/\mu r^3$ будет больше dU/dr, т. е. $f(r)$ будет положительна. Другими словами, силы отталкивания будут больше сил притяжения, и молекула распадется на составные части.

Если построить график зависимости внутренней энергии от расстояния между ядрами или различных n_r (и соответственно p^2), то получится семейство кривых (рис. 31). Все эти кривые в области больших r стремятся к одной асимптоте. При переходе к малым значениям r (в отличие от потенциальных кривых невращающейся молекулы) сначала наблюдается максимум, а затем уже минимум, отвечающий устойчивому состоянию. Здесь ординаты каждой точки кривой равны сумме потенциальной энергии $U(r)$ и кинетической энергии $E(r)$. При некотором вращательном квантовом числе максимум и минимум на кривой исчезают и появляется точка перегиба. Кривая с большим n_r уже не будет иметь ни максимума, ни минимума, т. е. будет кривой отталкивания.

Распад молекулы только в результате увеличения ее вращательной энергии установлен для HgH. В полосатом спектре испускания HgH при $n_r = 31$ полоса обрывается. Это указывает на распад молекулы HgH. В случае одновременного возбуждения колебаний распад молекулы происходит при меньших предельных числах n_r. Для молекулы, находящейся в колебательном квантовом состоянии $n''_v = 1$, соответствующее диссоциации $n_r = 24$; для

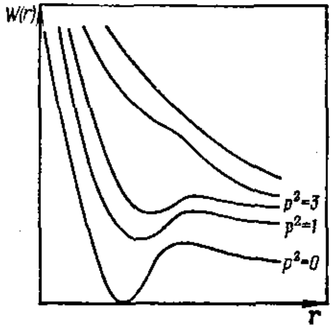


Рис. 31. Зависимость внутренней энергии двухатомной молекулы от расстояния между ядрами.

$n_v'' = 2$ $n_r = 17$ и для $n_v'' = 3$ $n_r = 8$. Отсюда можно сделать вывод, что вращательная энергия в сумме с колебательной может иметь существенное значение при термическом распаде молекул.

§ 12. Диссоциация молекул на поверхностях

Процесс диссоциации молекулы нередко облегчается наличием твердой поверхности. Известны случаи, когда активные центры реакции — атомы или радикалы — зарождаются на поверхности и затем инициируют реакции, происходящие в объеме. Так, если направить друг на друга нагретые до 520 °C струи водорода и кислорода, то реакция между ними не происходит; реакцию удается вызвать только при температуре газов выше 560 °C. Но если в пересечении газовых струй водорода и кислорода ввести нагретый до 520 °C кварцевый стержень, происходит взрыв.

Диссоциация молекул на нагретых поверхностях может происходить по двум совершенно различным механизмам: 1) вследствие передачи энергии электронного возбуждения поверхностных атомов и молекул молекулам, ударяющимся о поверхность, и 2) вследствие уменьшения энергии диссоциации у адсорбированных молекул.

Процесс диссоциации молекулы на атомы по первому механизму похож на рассмотренный нами процесс индуцированной диссоциации. Возможность такого процесса передачи энергии подтверждается тушением с помощью кислорода флуоресценции красителей, адсорбированных на поверхности твердых тел. К такому же механизму можно, по-видимому, отнести и диссоциацию молекул галогенов на нагретых твердых поверхностях.

В ряде случаев диссоциация молекул на поверхности является типичным гетерогенным процессом и вызвана тем, что энергия диссоциации молекул, адсорбированных на поверхности, ниже энергии диссоциации молекул, находящихся в объеме.

Теплота диссоциации D газообразной двухатомной молекулы обычно имеет значение, равное приблизительно 400 кДж/моль, теплота адсорбции молекулы $q \approx 40$ кДж/моль, а теплота адсорбции атома $\bar{Q} \approx 140$ кДж/моль. С помощью закона Гесса можно найти интересующую нас D_S — теплоту диссоциации молекулы на поверхности. Реакцию образования молекулы в объеме можно записать

$$2X = X_2 + D$$

Если поверхность обозначить через S, то процесс адсорбции молекулы на поверхности можно записать следующим образом:

$$X_2 + S = X_2S + q$$

Процесс адсорбции двух атомов на поверхности S можно записать так:

$$2X + S = 2XS + 2\bar{Q}$$

Вычитая из суммы двух первых реакций третью, получим

$$2XS = X_2S + D + q - 2\bar{Q}$$

Откуда видно, что

$$D_S = D + q - 2\bar{Q}$$

Если воспользоваться указанными выше значениями энергетических эффектов, то получим

$$D_S = 400 + 40 - 2 \cdot 140 = 160 \text{ кДж/моль}$$

Таким образом, теплота диссоциации адсорбированной молекулы много меньше таковой для молекулы, находящейся в объеме. Если считать, что энергия активации процесса диссоциации близка к энергии диссоциации, то, следовательно, скорость процесса диссоциации молекул на поверхностях будет выше, чем в объеме. Поверхность будет играть роль катализатора процесса диссоциации. Но, как это будет показано в гл. XIII, § 1, катализатор не смещает положения равновесия. Таким образом, концентрация атомов в объеме в присутствии поверхности и при ее отсутствии будет одной и той же. Однако если в объеме возможен процесс, связанный с потреблением атомов, то в присутствии поверхности этот процесс будет идти с большей скоростью.

§ 13. Свободные атомы и радикалы

Свободные атомы и радикалы играют большую роль во многих химических процессах. В целом ряде случаев они являются теми активными центрами, которые ведут химический процесс, особенно цепные реакции. Свободные атомы (кроме инертных газов), как и радикалы, отличаются от молекул наличием одного или нескольких неспаренных электронов. Этим и объясняется их высокая реакционная способность. Первый свободный радикал был открыт в 1900 г. Гомбергом, нашедшим, что гексафенилэтан $(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3$ диссоциирует на два свободных радикала трифенилметила $(C_6H_5)_3C\cdot$. Возможность возникновения свободных атомов в результате термической диссоциации предполагалась давно, но только в 1922 г. Вуд, откачивая водород из разрядной трубки, установил, что в откачиваемом газе содержится атомный водород. В 1929 г. Паннет и Гофедиц обнаружили свободный радикал метил $\cdot CH_3$, получающийся при разложении тетраметилсвинца при нагревании по реакции

$$Pb(CH_3)_4 \rightleftarrows Pb + 4\dot{C}H_3$$

Разложением тетраэтилсвинца был получен свободный этильный радикал, а разложением тетрабензилолова — радикал бензил $\cdot CH_2C_6H_5$. Высшие алкильные и фенильный радикалы таким способом получить не удалось.

Свободные радикалы могут быть получены и с помощью других методов: 1) термическим разложением органических соединений; 2) фотохимическим разложением альдегидов и кетонов;

3) реакциями в электрическом разряде; 4) действием металлов на органические галогенпроизводные; 5) бомбардировкой молекул α-, β-, γ-лучами и нейтронами.

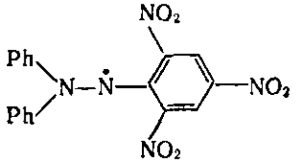
Разрыв ковалентной связи в молекулах газа обычно приводит к образованию двух свободных радикалов. Такие реакции принадлежат к атомному или *гомолитическому типу*. Разрыв ковалентной связи в молекуле может привести и к образованию двух противоположно заряженных ионов. Такого типа процессы — *гетеролитический распад* — почти не наблюдаются в газах и характерны для растворов. Объясняется это тем, что гетеролитический распад в газах требует затраты большой работы на преодоление электростатического притяжения ионов, в то время как в растворах большая диэлектрическая проницаемость многих растворителей сильно понижает электростатическую работу разделения ионов, т. е. энергия гетеролитического разрыва ковалентной связи может стать ниже энергии гомолитического разрыва. Кроме того, гетеролитическому распаду способствует электрическая поляризация диссоциирующей связи под действием электрических полей полярных молекул растворителя.

Гетеролитический распад протекает тем легче, чем больше электрическая асимметрия разрываемой связи. Гомолитический разрыв ковалентных связей в растворах наблюдается только в растворителях с небольшой диэлектрической проницаемостью и если реагирующие связи мало полярны, например, связи C—C, C—H, C—N. В случае сильно полярных связей, как O—H, N—H, C—Cl, обычно происходит гетеролитический распад даже в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью.

Свободные органические радикалы обычно имеют нескомпенсированный электронный спин, и поэтому обнаруживают парамагнитные свойства. Парамагнетизм является своего рода «индикатором» на свободные радикалы. Благодаря наличию у радикалов свободных валентностей энергия активации процессов, протекающих с их участием, имеет порядок энергии активации атомных реакций. Следовательно, они идут с такой же высокой скоростью, как и реакции, в которых участвуют атомы.

Известны радикалы, имеющие два неспаренных электрона: двухвалентные атомы O, S, Se, радикал метилен $:CH_2$, получающийся термическим или фотохимическим разложением диазометана ($CH_2N_2 \rightarrow :CH_2 + N_2$) или фотохимическим разложением кетена ($CH_2{=}CO \rightarrow :CH_2 + CO$) и др. Устойчивые органические бирадикалы могут быть получены отрывом двух атомов водорода от молекул углеводородов. Активные бирадикалы имеют большое значение, так как приводят к развитию разветвленных цепных процессов.

Свободные радикалы чаще всего содержат неспаренные *p*-электроны, поэтому являются химически очень активными. Однако среди них имеются довольно устойчивые. Например, радикал аллил $H_2C{\doteq}CH{\doteq}CH_2$, трифенилметил $\cdot C(Ph)_3$ и другие, а также молекулы NO, NO_2, ClO_2, тоже содержащие неспаренные *p*-электроны. Эти радикалы и молекулы устойчивы из-за делокализации неспаренного электрона по системе сопряженных связей. Иногда свободные радикалы оказываются стабильными вследствие того, что атом, содержащий неспаренный электрон, оказывается экранированным какими-либо атомными группами, входящими в состав радикала. Примером такого стабильного радикала является широко используемый в технике радиоспектроскопии радикал дифенилпикрилгидразил



§ 14. Образование молекул из атомов или радикалов

Для образования стабильной молекулы в результате столкновения двух атомов или радикалов необходимо, чтобы некоторое количество энергии (не меньшее, чем суммарная кинетическая энергия сталкивающихся частиц) было потеряно либо за счет излучения, либо в результате столкновения с третьей частицей (тройной удар), роль которой может играть и поверхность твердого тела. Если такой потери энергии не происходит, то возникшая в результате столкновения молекула за период одного колебания разрушится, так как к кинетической энергии сталкивающихся частиц еще прибавится энергия, выделяющаяся при образовании связи. Суммы этих энергий будет достаточно, чтобы разорвать возникшую связь и перейти в кинетическую энергию поступательного движения возникших осколков (атомов или радикалов).

Рассмотрим, насколько реален процесс стабилизации молекулы путем излучения, связанного с колебательным и электронным переходами. Для стабилизации необходимо прежде всего наличие комбинирующихся уровней. Если сталкиваются два одинаковых атома, то излучения света вообще не может быть из-за отсутствия электрических зарядов, следовательно, не может быть комбинирующихся вращательных и колебательных уровней. Только если сталкивающиеся атомы обладают различной массой, появляются комбинирующиеся колебательные уровни. Возможность стабилизации возникающей молекулы в этом случае легко определить путем сопоставления продолжительности соударений τ и времени жизни возбужденной молекулы τ_0. Очевидно, что процесс стабилизации будет возможен, если обе величины τ и τ_0 будут одного порядка. За меру вероятности стабилизации молекулы путем излучения можно взять величину

$$\gamma = \tau/\tau_0 \qquad (134)$$

Продолжительность соударений можно определить как

$$\tau = 2d/v \qquad (135)$$

где d — расстояние, проходимое одним атомом в поле другого; v — средняя скорость атомов относительно друг друга.

Полагая $d = 2 \cdot 10^{-8}$ см и $v = 5 \cdot 10^4$ см/с, получим $\tau = 10^{-12}$ с.

Среднюю продолжительность жизни колебательно возбужденной молекулы можно приблизительно оценить как время затухания классического вибратора

$$\tau_0 = \frac{3}{8\pi^2} \frac{c\mu}{e^{*2}} \lambda^2 \qquad (136)$$

где c — скорость света; μ — приведенная масса молекулы; λ — длина волны излучаемого света; e^* — эффективный заряд, равный p/r_0 (p — дипольный момент; r_0 — равновесное расстояние между атомами в молекуле).

Для HCl $\lambda = 3{,}52 \cdot 10^{-4}$ см, $p = 1{,}03 \cdot 10^{-18}$ ед. СГСЭ, $r_0 = 1{,}282 \cdot 10^{-8}$ см, поэтому $\tau_0 \approx 0{,}035$ с $\approx 10^{-2}$ с. Отсюда $\gamma = 10^{-10}$, т. е. различие между τ и τ_0 настолько велико, что стабилизация молекулы HCl путем излучения колебательного кванта практически невозможна. Расчет и опыт показывают, что стабилизация молекул, возникающих из атомов и радикалов путем излучения колебательного кванта, является маловероятным процессом.

Стабилизация молекулы путем излучения, связанного с электронным переходом, более вероятна. Как известно, время жизни электронно-возбужденного атома или молекулы $\tau_0 \approx 10^{-8}$ с и, так как продолжительность соударения, как это было найдено, равна $\tau \approx 10^{-12}$ с, γ оказывается равной 10^{-4}.

В целом же можно утверждать, что стабилизация молекулы, возникающей путем соударения атомов или радикалов, за счет процесса излучения маловероятна.

Более реален процесс стабилизации с помощью тройного удара

$$A + B + M \longrightarrow AB + M$$

Этот процесс протекает по уравнению третьего порядка

$$d[AB]/dt = k[A][B][M] \qquad (137)$$

Вероятность такой стабилизации тем больше, чем больше степеней свободы у третьей частицы. Например, стабилизация молекулы водорода за счет процесса

$$H + H + H_2 \longrightarrow H_2 + H_2$$

более эффективна, чем за счет одновременного столкновения трех атомов

$$H + H + H \longrightarrow H_2 + H$$

Третья частица воспринимает не всю выделяющуюся энергию (равную сумме энергии связи и кинетической энергии сталкивающихся частиц), а только часть, не меньшую кинетической энергии сталкивающихся частиц.

В случае образования сложной молекулы, состоящей более чем из двух атомов, возможна временная самопроизвольная стабилизация за счет перераспределения энергии по связям. При столкновении двух атомов или радикалов возникает молекула, запас колебательной энергии которой выше энергии ее диссоциации.

Время жизни двухатомной молекулы имеет порядок продолжительности столкновения $\tau \approx 10^{-12}$ с, время жизни многоатомной молекулы, как показывают расчеты, вследствие возможности перераспределения энергии по связям может оказаться порядка 10^{-7}—10^{-9} с. Такую молекулу можно рассматривать как стабильную квазимолекулу.

В случае образования в ходе реакции стабильной квазимолекулы реакция

$$A + B + M \longrightarrow AB + M$$

протекает в три стадии:

$$A + B \xrightarrow{k_1} AB^*$$

$$AB^* + M \xrightarrow{k_2} AB + M$$

$$AB^* \xrightarrow{k_3} A + B$$

На первой стадии образуется временно существующая стабильная квазимолекула за счет перераспределения энергии по связям; на второй стадии происходит передача некоторого количества энергии третьей частице с образованием стабильной молекулы. Третья стадия — распад квазимолекулы в случае, если не произойдет столкновения с третьей частицей.

Кинетическое уравнение реакции образования стабильных молекул запишется следующим образом:

$$d[AB]/dt = k_2[AB^*][M] \qquad (138)$$

Концентрацию промежуточного продукта — стабильных квазимолекул — можно приближенно найти с помощью так называемого *принципа стационарности Боденштейна*. Согласно этому принципу, спустя какое-то время после начала процесса в течение некоторого конечного интервала времени концентрация промежуточного продукта постоянна. Тогда для рассматриваемого случая можно записать

$$d[AB^*]/dt = k_1[A][B] - k_2[AB^*][M] - k_3[AB^*] = 0 \qquad (139)$$

Откуда находим, что

$$[AB^*] = k_1[A][B]/(k_2[M] + k_3) \qquad (140)$$

Подставляя (140) в (138), получаем

$$\frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A][B][M]}{k_2[M] + k_3} \qquad (141)$$

Величина k_3^{-1}, согласно показанному в гл. I, § 4, есть средняя продолжительность жизни τ стабильной квазимолекулы AB^*. Если τ велико, то k_3 мала, и этой величиной в знаменателе выражения (141) можно пренебречь.

Поэтому

$$d[AB]/dt = k_1[A][B] \qquad (142)$$

т. е. в этом случае реакция, хотя и идет через тройной удар, протекает по бимолекулярному закону.

Примем, что в результате каждого двойного соударения происходит образование стабильной квазимолекулы AB^*. Число двойных столкновений равно

$$z_{12} = n_A n_B d_{AB}^2 \left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2} \quad (143)$$

где n_A, n_B — число молекул в 1 см³; d_{AB} — сумма радиусов молекул; M — масса 1 моль.

Если τ — продолжительность жизни молекулы AB^*, то из кинетических соображений очевидно, что

$$[AB^*] = z_{12}\tau \quad (144)$$

Число эффективных тройных столкновений можно найти как число столкновений молекулы AB^* с третьей частицей M. Оно равно

$$z_{123} = z_{12}\tau n_M d_{AB^*M}^2 \left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_{AB^*}} + \frac{1}{M_M}\right)\right]^{1/2} \quad (145)$$

Отношение числа тройных столкновений к двойным

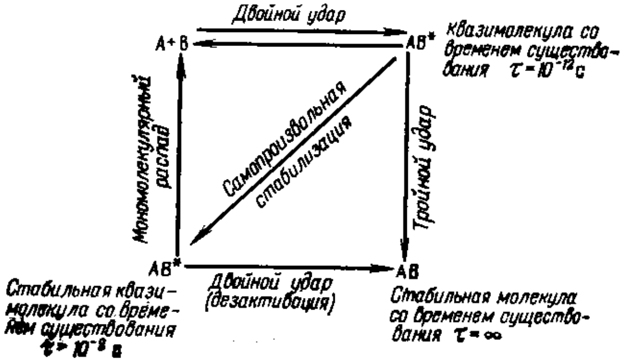
$$\frac{z_{123}}{z_{12}} = \tau n_M d_{AB^*M}^2 \left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_{AB^*}} + \frac{1}{M_M}\right)\right]^{1/2} \quad (146)$$

Рассматривая единицу объема, число молекул n_M можно заменить на $N_A p/RT$ (где N_A — число Авогадро), и тогда выражение (146) запишется в виде

$$\frac{z_{123}}{z_{12}} = \tau d_{AB^*M}^2 N_A \left[\frac{8\pi}{RT}\left(\frac{1}{M_{AB^*}} + \frac{1}{M_M}\right)\right]^{1/2} p \quad (147)$$

Если учесть, что число столкновений, приводящих к образованию молекулы AB^*, в действительности меньше в $\exp(-E/RT)$ раз (E — энергия активации), то на самом деле доля тройных столкновений будет больше в $\exp(E/RT)$ раз. Расчеты в этом случае показывают, что при давлениях в несколько паскалей двойные и тройные соударения будут одинаково частыми.

Оба случая стабилизации молекулы (через тройной удар и через образование стабильной квазимолекулы) в результате столкновения с третьей частицей можно изобразить следующей схемой:



Как указано, роль третьей частицы может играть поверхность твердого тела. Твердое тело можно рассматривать как частицу с огромным числом степеней свободы, поэтому столкновение частиц с поверхностью очень эффективно для рассеивания энергии и стабилизации возникающей молекулы. Поверхность, как мы уже видели, может явиться местом, где генерируются активные частицы — атомы и радикалы — вследствие облегчения процесса диссоциации молекул, но она также может играть роль и ингибитора, т. е. способствовать гибели атомов и радикалов.

Рекомбинация атомов на поверхностях может происходить по двум механизмам. Наиболее простой механизм — это одновременное столкновение двух атомов на поверхности, которое может быть записано в виде схемы:

$$A + A + S \longrightarrow A_2 + S$$

Выделяющаяся при этом энергия передается поверхности и может служить источником тепла. При большом числе рекомбинирующих на поверхности атомов твердое тело сильно разогревается. Примером может служить сильное разогревание твердых тел при рекомбинации на их поверхности атомов водорода (атомная водородная сварка).

Скорость рекомбинации атомов на поверхности зависит в ряде случаев от природы вещества поверхности. Так, было найдено, что скорость рекомбинации атомов водорода на различных поверхностях убывает в следующем ряду: Pt, Pd, W, Fe, Cr, Ag, Cu, Pb. Интересно, что по отношению к водородному перенапряжению металлы располагаются в такой же ряд. Перенапряжение водорода возрастает от Pt к Pb.

Процесс рекомбинации атомов на поверхности твердых тел является типичным гетерогенным процессом. Это проявляется в том, что скорость рекомбинации сильно зависит от химической природы поверхности. Например, наличие мономолекулярного слоя воды на поверхности кварца и стекла сильно затрудняет рекомбинацию атомов водорода и кислорода, галогениды щелочных металлов затрудняют рекомбинацию атомов хлора. На гетерогенность процесса указывает и зависимость скорости рекомбинации атомов от температуры. Понижение температуры поверхности часто способствует рекомбинации. Например, рекомбинация атомов водорода ускоряется с понижением температуры поверхности.

Первой стадией гетерогенного процесса рекомбинации является адсорбция атомов твердого тела. Количество адсорбированных на поверхности атомов сильно зависит от природы поверхности и от температуры. На второй стадии атомы, находящиеся в газовой фазе, ударяясь об атомы, адсорбированные на поверхности, и реагируя с ними, образуют молекулы. Последней третьей стадией такого процесса является десорбция возникших молекул. Такой гетерогенный процесс рекомбинации атомов на поверхностях

можно изобразить следующей схемой:

$$A + S \rightleftarrows AS$$
$$A + AS \rightleftarrows A_2S$$
$$A_2S \rightleftarrows A_2 + S$$

Гетерогенная реакция рекомбинации атомов обладает вполне определенной энергией активации. Энергия активации рекомбинации атомов водорода на поверхности стекла равна 3,8 кДж, а на поверхности платины 12,5 кДж. Более высокое значение энергии активации реакции рекомбинации атомного водорода на платине объясняется большей прочностью связи атомного водорода с платиной. Легко вычислить, что если энергия активации рассматриваемой реакции соответствует $\sim 12{,}5$ кДж, то при температуре 750 K только одно соударение из 10 является эффективным для процесса адсорбции атома на поверхности.

ГЛАВА III

ОСНОВЫ ТЕОРИИ СТОЛКНОВЕНИЙ И БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОЦЕССЫ

§ 1. Понятие об активных столкновениях

Очевидно, что во всех реакциях реагируют только те молекулы, которые сталкиваются. Поэтому, зная число столкновений, можно, казалось бы, рассчитать скорость химической реакции. Рассмотрим хорошо изученную реакцию разложения иодистого водорода, которая протекает по уравнению

$$2HI \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} H_2 + I_2$$

Число столкновений молекул одного вида в единицу времени в единице объема

$$z_{11} = 2n^2d^2(\pi RT/M)^{1/2} \qquad (1)$$

где n — число молекул в одном кубическом сантиметре; d — диаметр молекулы, см; R — универсальная газовая постоянная; M — масса одного моля.

Так как каждое столкновение приводит к уничтожению двух молекул HI, как это видно из уравнения реакции, то число реагирующих молекул в секунду в одном кубическом сантиметре будет

$$z' = 2z_{11} \qquad (2)$$

Если скорость реакции w определить как число молей, реагирующих в секунду в одном кубическом сантиметре *, то

$$w = 2z_{11}/N_A \qquad (3)$$

где N_A — число Авогадро.

Если количество реагирующего вещества равно одному молю в кубическом сантиметре, то вычисленная по формуле (3) скорость численно равна константе скорости химической реакции k.

Диаметр молекулы $d_{HI} = 3{,}5 \cdot 10^{-8}$ см. Пусть в одном кубическом сантиметре содержится моль HI при температуре 698.6 K. Тогда

$$w = \frac{2 \cdot 2\,(6{,}02 \cdot 10^{23})^2 - (3{,}5 \cdot 10^{-8})^2}{6{,}02 \cdot 10^{23}} \left(\frac{3{,}14 \cdot 8{,}314 \cdot 10^7 \cdot 698{,}6)^{1/2}}{128} \times \right.$$
$$\times 10^3 = 1{,}11 \cdot 10^{11} \text{ моль/(с} \cdot \text{см}^3)$$

Скорость распада иодистого водорода при условии, что число реагирующих молекул равно одному молю в см^3, найденная опытным путем при 698,6 K, соответствует $1{,}24 \cdot 10^{-3}$ моль/(с·см^3). Как видно из сопоставления рассчитанной и найденной опытным путем скоростей распада иодистого водорода, расхождение получается огромным (в $9 \cdot 10^{13}$ раз).

Аррениус первым предположил, что реагируют не все сталкивающиеся молекулы, а только те, которые обладают некоторой избыточной энергией E по сравнению со средней энергией всех молекул. Такие молекулы получили название *активных*, а величина этой энергии стала называться *энергией активации* $E_{акт}$. Активными являются молекулы с повышенной кинетической энергией поступательного движения, или молекулы, атомы которых находятся на более высоких колебательных уровнях, или же молекулы, электроны которых находятся на более высоких энергетических уровнях.

Число столкновений молекул, относительные скорости которых равны или превышают значение v_0, а кинетическая энергия относительного движения вдоль линии центров равна или больше $E_{акт}$, будет равно

$$z_{акт} = z e^{-E_{акт}/RT} \qquad (4)$$

где $z_{акт}$ — число столкновений молекул, у которых составляющая энергии вдоль линии центров равна или больше $E_{акт}$; z — общее число столкновений в единицу времени в единице объема.

Будем при расчете скорости распада иодистого водорода пользоваться выражением (4). Тогда, подставляя (4) в (3), найдем скорость распада иодистого водорода:

$$w = 2z \exp(-E_{акт}/RT)/N_A \qquad (5)$$

* Скорость реакции в растворах удобно относить к одному литру, так как концентрации веществ в этих реакциях обычно выражаются в молях на литр. В таком случае $w = (2z_{11} \cdot 1000)N_A$.

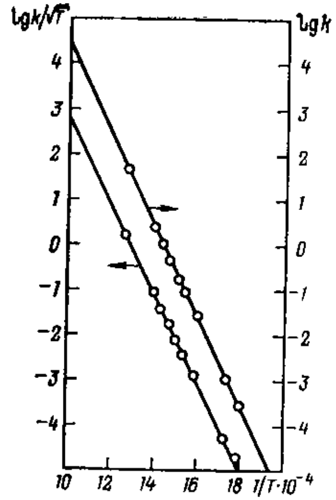


Рис. 32. Зависимости $\lg k/\sqrt{T}$ и $\lg k$ от $1/T$ для реакции $2HI \rightarrow I_2 + H_2$ (по данным Боденштейна).

Проверить правильность этой формулы можно, сравнив значения $E_{акт}$, вычисленные по этой формуле и по уравнению Аррениуса (135) в гл. I. Пока нет достаточно хороших методов теоретического расчета величины $E_{акт}$, поэтому рассчитаем ее по формуле (5), подставив в него опытные значения скорости реакции. Расчет дает значение $E_{акт} = 186{,}4$ кДж/моль. Эту же величину можно рассчитать на основании опытных данных, пользуясь уравнением Аррениуса, из температурной зависимости константы скорости химической реакции. Необходимые данные для такого расчета представлены на рис. 32.

Из тангенсов угла наклона прямых получается, что

$$E_k = 19{,}13 \cdot 9{,}375/0{,}000935 = 191\,794 \text{ Дж/моль} \approx 192 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{k/\sqrt{T}} = 19{,}13 \cdot 7{,}860/0{,}000810 = 185\,685 \text{ Дж/моль} \approx 186 \text{ кДж/моль}$$

Как видно, совпадение значений, найденных разными способами, хорошее. Этим самым мы получаем подтверждение предположения Аррениуса, что реагируют не все сталкивающиеся молекулы, а только активные. Однако такое хорошее согласие расчетов скоростей реакции по числу активных соударений наблюдается редко. Чаще всего скорость реакции, рассчитанная из числа активных соударений, оказывается больше наблюдаемой на опыте. Например, для реакции

$$2NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$$

изученной в интервале температур от 200 до 300 °С, было найдено, что

$$k = 1{,}25 \cdot 10^{11} \exp(-110\,800/RT)$$

Принимая диаметр молекулы NO_2 равным $2 \cdot 10^{-8}$ см, легко рассчитать по числу активных столкновений константу скорости реакции, которая оказывается равной

$$k_{выч} = 2{,}29 \cdot 10^{12} \exp(-110\,800/RT)$$

откуда

$$k/k_{выч} = 1{,}25/22{,}9 \approx 0{,}05$$

т. е. рассчитанная скорость реакции оказывается больше найденной опытным путем. Для совпадения пришлось бы предположить, что диаметр молекулы NO_2 равен $2{,}5 \cdot 10^{-9}$ см, что противоречит физическому смыслу.

Таким образом, в формулу (5), определяющую скорость реакции, нужно ввести еще один множитель, характеризующий вероятность реакции между молекулами, энергия которых равна или больше энергии активации. Этот множитель, обозначаемый буквой P, часто называют *стерическим множителем*. С этим множителем уравнение (5) запишется в виде

$$w = 2Pz_{акт}/N_A \tag{6}$$

Причин появления этого множителя может быть несколько. По-видимому, для того чтобы молекулы могли прореагировать, они кроме достаточной энергии должны иметь еще определенное расположение друг относительно друга: разрыв одних связей должен приводить к возникновению других связей и образованию конечных или промежуточных продуктов, т. е. активные молекулы должны столкнуться определенным образом. Отсюда понятно происхождение названия множителя P — с его помощью учитывали пространственные препятствия для осуществления реакции.

Но эта причина не единственная. При столкновении активных молекул энергия может не успеть перераспределиться в возникшем комплексе, и он разрушится до того, как активные молекулы прореагируют. В теории активированного комплекса, которая будет рассмотрена ниже, множителю P придается смысл, отличный от рассмотренного здесь.

§ 2. Расчет константы скорости химической реакции по числу столкновений

Рассмотрим реакцию $A + B \rightarrow C + D$. Из уравнения реакции видно, что для такой реакции каждое столкновение активных молекул должно приводить к исчезновению одной молекулы данного вида, поэтому скорость такой реакции запишется*

$$w = z_{AB,\,акт}/N_A \tag{7}$$

Число столкновений молекул первого вида с молекулами второго в одном кубическом сантиметре в одну секунду при условии, что их энергия равна или больше $E_{акт}$, равно числу активных столкновений:

$$z_{AB,\,акт} = n_A n_B d_{AB}^2 \left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2} e^{-E_{акт}/RT} \tag{8}$$

где n_A и n_B — число молекул A и B в одном кубическом сантиметре; $d_{AB} = r_A + r_B$ — сумма радиусов молекул A и B; M_A и M_B — массы молей A и B соответственно.

Подставляя выражение (8) в (7), получим

$$w = \frac{1}{N_A} n_A n_B d_{AB}^2 \left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2} e^{-E_{акт}/RT} \tag{9}$$

* При условии, что каждое столкновение, у которого составляющая энергии вдоль линии центров превышает некоторое критическое значение, приводит к реакции.

Согласно основному постулату химической кинетики для рассматриваемой реакции

$$w = kc_A c_B \tag{10}$$

Концентрации реагирующих веществ c_A и c_B можно выразить через n_A и n_B

$$c_A = n_A/N_A, \quad c_B = n_B/N_A$$

Подставляя эти величины в (10), получим

$$w = kn_A n_B/N_A N_B \tag{11}$$

Приравнивая (11) и (9), находим

$$k = N_A d_{AB}^2 \left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2} e^{-E_{акт}/RT} \tag{12}$$

Таким образом, кинетическая теория позволяет раскрыть физический смысл константы скорости химической реакции.

Пренебрегая зависимостью предэкспоненциального множителя от температуры, обозначим

$$N_A d_{AB}^2 \left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2} = \text{const} \tag{13}$$

Подставляя (13) в (12), получим

$$k = \text{const}\exp(-E_{акт}/RT) \tag{14}$$

Прологарифмировав это выражение, находим

$$\ln k = \ln\text{const} - E_{акт}/RT \tag{15}$$

Дифференцируя по температуре, получим

$$d\ln k/dT = E_{акт}/RT^2 \tag{16}$$

Сопоставляя это выражение с уравнением Аррениуса [см. гл. I, уравнение (135)], находим

$$A = E_{акт}. \tag{17}$$

Откуда ясен физический смысл энергии активации A.

При более строгом рассмотрении величину $T^{1/2}$ надо из константы в выражении (13) исключить, т. е. принять, что

$$N_A d_{AB}^2 \left[8\pi R\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2} = \text{const} \tag{18}$$

и, следовательно, согласно (12)

$$k = \text{const}\, T^{1/2}\exp(-E_{акт}/RT) \tag{19}$$

Логарифмируя это выражение, получим

$$\ln k = \ln\text{const} + \frac{1}{2}\ln T - E_{акт}/RT \tag{20}$$

Дифференцируя его по T, находим

$$d\ln k/dT = \left(E_{акт} + \frac{1}{2}RT\right)/RT^2 \tag{21}$$

Сопоставляя это выражение с уравнением Аррениуса, найдем

$$A = E_{акт} + \frac{1}{2}RT \tag{22}$$

В большинстве случаев реакции проводят при температуре не выше 1000 К; принимая во внимание, что $R \approx 8{,}31$ Дж/(моль·К), видим, что значение $RT/2 \approx 4T$ обычно не превышает 1 кДж/моль. Энергия активации большинства реакций имеет порядок 10^4—10^5 Дж/моль, поэтому с достаточной степенью приближения можно считать, что

$$A \approx E_{акт} \tag{23}$$

Значение константы, определяемое равенством (13), по физическому смыслу соответствует числу столкновений в секунду молекул первого вида с молекулами второго вида, деленному на число Авогадро, при условии, что их концентрации, выраженные числом молей в кубическом сантиметре, равны друг другу и равны одному молю в кубическом сантиметре. Поэтому эту константу можно обозначить буквой z и равенство (12) записать

$$k = z\exp(-E_{акт}/RT) \tag{24}$$

Таким образом, предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса имеет вполне определенный физический смысл.

§ 3. Энергия активации бимолекулярных реакций

Более строгое определение энергии активации бимолекулярной реакции можно получить, учитывая при расчете константы скорости закон распределения Максвелла — Больцмана.

Согласно закону распределения Максвелла — Больцмана, число частиц n_i, обладающих энергией ε_i, равно

$$n_i = \frac{ng_i\exp(-\varepsilon_i/kT)}{\sum_j g_j\exp(-\varepsilon_j/kT)} \tag{25}$$

где n — общее число частиц; g_i и g_j — статистические веса данного энергетического состояния; суммирование по j проведено по всем теоретически возможным микросостояниям системы.

Если в газе протекает химический процесс, то распределение Максвелла — Больцмана может нарушаться. Например, если в результате реакции происходит саморазогревание системы, концентрация активных частиц может увеличиться, смещая распределение в сторону увеличения числа состояний с повышенной энергией. Крайним случаем при этом явится переход процесса во взрыв (см. гл. I, § 14). Если же в ходе процесса активные частицы потребляются быстрее, чем устанавливается в результате столкновений их концентрация, соответствующая максвелл-больцмановскому распределению, химическая реакция затухает. С таким явлением чаще всего встречаются при малых давлениях.

Чем меньше энергия активации, тем быстрее исчезают активные молекулы и, следовательно, тем легче смещается распределение в сторону обеднения системы частицами, обладающими большой энергией. Как мы уже видели, повышение температуры ускоряет выход активных частиц, поэтому оно способствует смещению максвелл-больцмановского распределения.

Если в результате химического процесса концентрация активных частиц изменяется по сравнению с распределением Максвелла — Больцмана, но остается стационарной в ходе реакции, то зависимость $\ln n_i/n = f(\varepsilon_i/T_{эфф})$ соответствует прямой, тангенс угла наклона которой равен $1/T_{эфф}$. Величина $1/T_{эфф}$ не равна обратной температуре системы, находящейся в равновесии. В этом случае величину $T_{эфф}$ называют эффективной температурой системы, а устанавливающееся при этом распределение, которое может быть записано в виде

$$\frac{n_i}{n} = \mathrm{const}\,\exp(-\varepsilon_i/T_{эфф}) \tag{26}$$

носит название *псевдомаксвелл-больцмановского распределения*.

При не слишком высоких температурах и не очень малых давлениях процессы обычно проходят при соблюдении распределения Максвелла — Больцмана.

Число столкновений $z_{i,\,акт}$ молекул, обладающих в сумме определенной энергией ε_i, в системе, подчиняющейся распределению Максвелла — Больцмана, также подчиняется этому распределению:

$$z_{i,\,акт} = \frac{z\exp(\varepsilon_i/kT)}{\int\limits_0^\infty \exp(-\varepsilon/kT)\,d\varepsilon} \tag{27}$$

В этом выражении суммирование заменено интегрированием, так как для молекулярных систем энергетический спектр столкновений, если не учитываются внутренние степени свободы, можно считать неквантованным.

Поскольку число столкновений зависит от энергии столкновений ε_i, константа скорости реакции также зависит от энергии столкновений. Она равна некоторой величине $k(\varepsilon_i)$.

Согласно (27)

$$k(\varepsilon_i) = \frac{z_0\exp(-\varepsilon_i/kT)}{\int\limits_0^\infty \exp(-\varepsilon/kT)\,d\varepsilon} \tag{28}$$

К реакции приводят все столкновения, у которых энергия больше или равна критической энергии $\varepsilon_{акт}$ (соответственно $E_i = N_A\varepsilon_i$ равна или больше критической энергии $E_{акт} = N_A\varepsilon_{акт}$). Поэтому при расчете константы скорости реакции k (ее иногда называют

суммарной константой) надо учесть столкновения всех частиц, энергия которых равна или выше $\varepsilon_{акт}$ т. е.

$$k = \int\limits_{\varepsilon_{акт}}^\infty k(\varepsilon)\,d\varepsilon = \frac{z_0\int\limits_{\varepsilon_{акт}}^\infty \exp(-\varepsilon_i/kT)\,d\varepsilon}{\int\limits_0^\infty \exp(-\varepsilon/kT)\,d\varepsilon} =$$

$$= \frac{z_0\int\limits_{E_{акт}}^\infty \exp(-E/RT)\,dE}{\int\limits_0^\infty \exp(-E/RT)\,dE} \tag{29}$$

Логарифмируя выражение (29), находим

$$\ln k = \ln z_0 + \ln\int\limits_{E_{акт}}^\infty e^{-E/RT}\,dE - \ln\int\limits_0^\infty e^{-E/RT}\,dE \tag{30}$$

Дифференцируя выражение (30) по T, пренебрегаем зависимостью z_0 от T, которая при дифференцировании дает слагаемое

$$d\ln z_0/dT = 1/(2T) \tag{31}$$

Считая z_0 постоянным, получим

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{\frac{1}{RT^2}\int\limits_{E_{акт}}^\infty Ee^{-E/RT}\,dE}{\int\limits_{E_{акт}}^\infty e^{-E/RT}\,dE} - \frac{\frac{1}{RT^2}\int\limits_0^\infty Ee^{-E/RT}\,dE}{\int\limits_0^\infty e^{-E/RT}\,dE} \tag{32}$$

Первое слагаемое правой части выражения (32) без множителя $1/RT^2$ есть средняя энергия активных столкновений $\bar{E}_{акт}$, а второе слагаемое, также без множителя $1/RT^2$, — средняя энергия всех столкновений исходных молекул $\bar{E}$. Поэтому выражение (32) можно записать следующим образом:

$$d\ln k/dT = (\bar{E}_{акт} - \bar{E})/RT^2 \tag{33}$$

Из этого выражения ясно, что энергия активации есть разность между средней энергией активных столкновений и средней энергией всех столкновений.

Необходимо отметить, что все вычисления были сделаны в предположении, что E не зависит от температуры. Это согласуется с опытом, который показывает, что в не очень большом температурном интервале $\ln k$ линейно зависит от $1/T$. Поскольку квадрат скорости молекул газа прямо пропорционален температуре, $\bar{E}_{акт}$

и E также изменяются прямо пропорционально температуре. Вследствие этого их разность значительно меньше зависит от температуры и в достаточно широком интервале температур ее можно считать практически постоянной.

§ 4. Стерический множитель

Как показано в § 1 этой главы, число столкновений z, найденное на основании опытных данных по зависимости константы скорости химической реакции от температуры, в большинстве случаев не совпадает с рассчитанным из числа активных столкновений. Поэтому в выражение (24) приходится вводить еще один множитель P, получивший название стерического множителя, т. е. выражение (24) надо записать в виде

$$k = Pze^{-E/RT} \tag{34}$$

Значение стерического множителя обычно лежит в пределах от 1 до 10^{-8}. Например, для реакции присоединения иодистого алкила к третичному амину (реакция Меншуткина), протекающей в растворе, стерический множитель имеет порядок 10^{-8}. Некоторые ионные реакции, протекающие в растворах, характеризуются стерическим множителем, большим единицы. Например, для реакции иона аммония с ионом CNO^- стерический множитель равен 10^2.

Если не учитывать стерический множитель, то для реакции

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C + D$$

удельная скорость прямой реакции должна быть равна

$$k_1 = z_1 e^{-E_1/RT} \tag{35}$$

и удельная скорость обратной реакции

$$k_2 = z_2 e^{-E_2/RT} \tag{36}$$

Деля равенство (35) на (36), получим, что константа равновесия

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{z_1}{z_2} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{RT}\right) \tag{37}$$

Отношение z_1/z_2 должно быть близким к единице *, а разница между энергиями активации прямого и обратного процесса должна

* Действительно

$$z_1 = d_{AB}^2 \left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2} N_A$$

$$z_2 = d_{CD}^2 \left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_C} + \frac{1}{M_D}\right)\right]^{1/2} N_A$$

Если

$$d_{AB} \approx d_{CD} \quad \text{и} \quad \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \approx \frac{1}{M_C} + \frac{1}{M_D}$$

что часто соблюдается, получаем $z_1 \approx z_2$.

быть равна разности энтальпий H конечных и исходных веществ, как это вытекает из химической термодинамики. Таким образом, теория столкновений приводит к тому, что

$$K = \exp(-\Delta H/RT) \tag{38}$$

Очевидно, что это выражение может быть справедливым только при абсолютном нуле или при условии, что реакция протекает без изменения энтропии.

Если же учесть наличие стерических множителей, то из аналогичных рассуждений получаем

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{P_1 z_1}{P_2 z_2} e^{-\Delta H/RT} \tag{39}$$

и, следовательно, отношение P_1z_1/P_2z_2 должно содержать энтропийный член.

Из термодинамики известно, что

$$K = \exp(\Delta G^0/RT) \tag{40}$$

где ΔG^0 — изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала в результате реакции.

Поэтому представляется возможным ввести в константу скорости химической реакции изобарный потенциал активации:

$$k = z\exp(-\Delta G^*/RT) = z\exp(\Delta S^*/R)\exp(-\Delta H^*/RT) \tag{41}$$

где ΔG^*, ΔS^* и ΔH^* — соответственно изобарный потенциал, энтропия и энергия (энтальпия) активации.

Согласно полученному выражению ΔH^* надо называть теплотой активации.

Рассмотренное здесь обоснование уравнения (41) не является строгим. Строгое обоснование необходимости введения энтропийного члена в уравнение, определяющее константу скорости химического процесса, будет рассмотрено в гл. IV.

§ 5. Осложняющее действие гетерогенных процессов

Наряду с реакциями чисто гомогенными, протекающими всецело в газовой фазе, существует большое число процессов, протекающих на поверхности твердой фазы с последующим транспортом продуктов реакции в объем. Иногда одновременно идут оба процесса, гомогенный и гетерогенный, причем роль гетерогенного катализатора выполняет материал сосуда, в котором находятся реагирующие вещества.

Так, при температурах около 60—100 °С термическое разложение озона является гомогенной реакцией второго порядка. При низких температурах порядок становится дробным и при дальнейшем понижении T переходит в первый за счет возрастания скорости гетерогенного процесса первого порядка на стенках сосуда.

Часто встречаются случаи, когда скорости гетерогенных процессов настолько велики, что гомогенная реакция полностью подавляется. Таково, например, термическое разложение аммиака и

других гидридов V группы (PH_3, AsH_3, SbH_3) в стеклянных и кварцевых сосудах. В некоторых случаях взаимное влияние гомогенного и гетерогенного процессов не позволяет делать определенных количественных выводов о кинетике реакции, что, по-видимому, имеет место, например, при разложении и синтезе NO.

Таким образом, для получения достоверных количественных выводов из опытных данных необходимо знать, является ли рассматриваемый процесс строго гомогенным или осложняется (в какой степени и в какой области температур?) гетерогенным процессом.

Это можно выяснить двумя способами: во-первых, изменением поверхности сосуда, в котором проводится опыт; во-вторых, изучением экспериментальной зависимости константы скорости от температуры.

Увеличение объема сосуда с соответствующим увеличением поверхности в несколько раз редко может дать возможность сделать однозначные выводы. Лучше вводить в реакцию в мелкораздробленном виде материал, из которого сделан сосуд, увеличивая таким образом поверхность в сотни тысяч и миллионы раз.

Для многих гетерогенных процессов энергии активации значительно меньше, чем для гомогенных, и при конкуренции реакций обоих типов зависимость $\lg k$ от $1/T$ представляет собой кривую, спрямляющуюся при низких и высоких температурах (рис. 33). При низких температурах (участок *3*) скорость гомогенной реакции незначительна и целиком подавляется гетерогенным процессом. Наклон прямой дает кажущуюся энергию активации гетерогенной реакции $E_{гет}$.

При некоторых средних температурах (участок *2*) скорости обоих процессов становятся сравнимы (скорость гомогенного процесса, как правило, быстрее увеличивается с ростом температу-

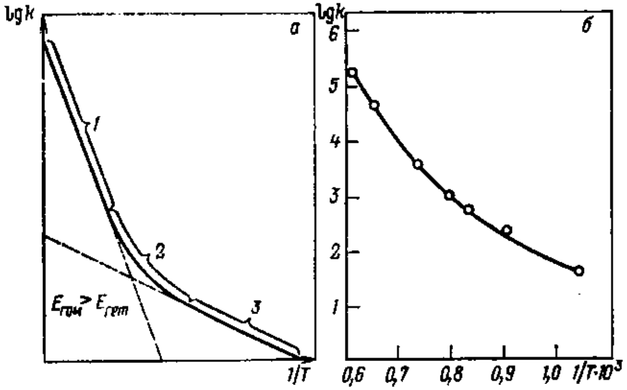


Рис. 33. Вид зависимости логарифма константы скорости от обратной температуры при конкуренции гомогенного и гетерогенного процессов:
а — общий случай; *б* — реакция NO + NO ⟶ $N_2 + O_2$ (по данным Елинека).

Таблица 7. Кинетические данные о некоторых бимолекулярных реакциях между валентно-насыщенными молекулами

Реакция	Температурный интервал, К	Удельная скорость *, см³/(моль·с)	Стерический множитель *P*
$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$	556—781	$3{,}32 \cdot 10^{12} \sqrt{T}\, e^{-184{,}0/RT}$	~ 1
$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$	556—781	$3{,}62 \cdot 10^{12} \sqrt{T}\, e^{-163{,}0/RT}$	$\sim 0{,}1$
$2NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$	592—656	$1{,}25 \cdot 10^{11} \sqrt{T}\, e^{-111{,}0/RT}$	$\sim 0{,}05$
$2NOCl \longrightarrow 2NO + Cl_2$	451—567	$3{,}83 \cdot 10^{12} \sqrt{T}\, e^{-109{,}0/RT}$	$\sim 1{,}0$

* Энергия выражена в кДж/моль.

ры *) и на графике получается загибающаяся вверх кривая. Наконец, при достаточно высоких температурах (участок *1*) скорость гомогенного процесса преобладает и по тангенсу угла наклона прямой в этой области температур можно вычислить энергию активации гомогенного процесса $E_{гом}$.

Данные о кинетике бимолекулярных реакций, полученные экспериментально, приведены в табл. 7.

Было обнаружено, что чисто гомогенные процессы существуют, но сравнительно редки. С уверенностью можно указать лишь четыре реакции: разложение и синтез иодистого водорода, термическое разложение NO_2 и NOCl. Большинство газовых реакций, по-видимому, идут через радикальные элементарные стадии и осложняются гетерогенными процессами либо цепным механизмом, либо и тем и другим одновременно.

Когда создаются условия для процесса с меньшим активационным барьером, например, для гетерогенного процесса, реакция, естественно, устремляется в значительной степени по энергетически наиболее выгодному пути. Таково термическое разложение моноксида азота

$$2NO \longrightarrow N_2 + O_2 \quad (42)$$

которое от 690 до 1350 °С протекает как реакция второго порядка. Однако ход зависимости $\ln k$ от температуры заставляет думать, что здесь имеет место гетерогенный процесс, и лишь в области температур выше 1100 °С процесс становится полностью гомогенным. Это хорошо иллюстрируется как рис. 33, *б*, так и приведенными ниже данными, из которых наглядно видно непрерывное увеличение энергии активации с ростом температуры:

T, К	952	1 108	1 201	1 252	1 355	1 525
k, см³/(моль·с)	40	228	625	1 073	3 843	47 059
E, кДж/моль	106	120	133	183	253	303

Вероятно, при низких температурах в основном идет требующая сравнительно небольшой энергии активации гетерогенная

* За счет большей энергии активации.

реакция. С возрастанием температуры и, следовательно, с увеличением в объеме числа богатых энергией частиц гомогенный процесс начинает конкурировать с гетерогенным тем успешней, чем выше температура. Таким образом, вычисленные значения энергии активации (174,0 кДж/моль) и константы скорости

$$k = 5{,}3 \cdot 10^8 \sqrt{T}\, e^{-174{,}0/RT} \qquad (43)$$

относятся, скорее всего, к переходной области и носят фиктивный характер. Предельное значение энергии активации 303,0 кДж/моль относится к гомогенному процессу, однако для уверенности в этом необходимо было бы иметь данные, относящиеся к области больших температур.

§ 6. Реакции свободных атомов и радикалов

Примерами бимолекулярных процессов могут быть реакции, участниками которых являются свободные атомы или радикалы. Чисто гомогенные процессы между валентно-насыщенными молекулами редки, так как они требуют значительных энергий активации. В энергетически более выгодном положении находятся частицы, обладающие уже готовой свободной валентностью, — атомы и радикалы. Процессы с их участием требуют, естественно, значительно меньших энергий активации, и в этом основная причина того, что многие сложные реакции идут через элементарные стадии с участием свободных атомов и радикалов.

Могут быть два типа реакций с участием валентно-ненасыщенных частиц: 1) взаимодействие (рекомбинация) двух валентно-ненасыщенных частиц, приводящее к исчезновению свободной валентности; 2) взаимодействие валентно-ненасыщенной частицы с валентно-насыщенной молекулой, приводящее к сохранению или даже увеличению числа свободных валентностей.

Процессы второго типа являются наиболее многочисленными и типичными бимолекулярными процессами.

Важность изучения подобных реакций диктуется необходимостью выяснения истинного механизма сложных реакций. Большую роль свободные радикалы играют в цепных реакциях.

Энергия активации радикальных реакций

Если для молекулярных реакций не было найдено простой связи между энергией активации и тепловым эффектом, то для радикальных реакций замечена весьма интересная и практически существенная эмпирическая линейная зависимость энергии активации от теплоты реакции Q:

$$E_{акт} = A + \alpha Q \qquad (44)$$

где A и α — постоянные.

Значения A и α несколько изменяются от одного типа реакций к другому, однако, учитывая ограниченную точность экспериментального определения энергии активации, можно, по-видимому, не

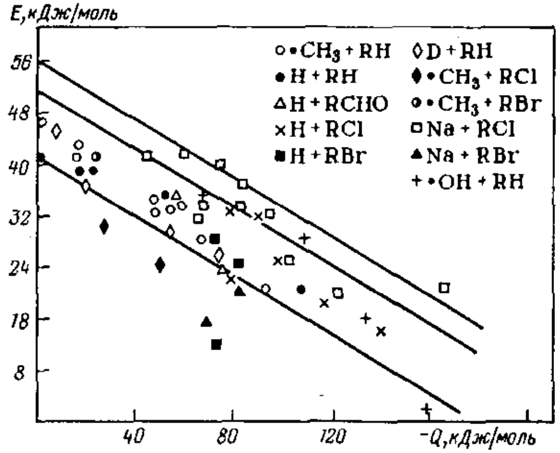


Рис. 34. Связь между энергией активации и теплотой реакции для экзотермических реакций типа $X + RY \rightarrow R + XY$ (по данным Н. Н. Семенова).

выходя за пределы ошибки в ± 6300 Дж, в большинстве случаев удовлетвориться уравнением (44), приняв некоторые средние значения постоянных α и A.

Так, на основе рассмотрения данных значительного числа реакций Н. Н. Семенов предлагает для экзотермических реакций следующее уравнение:

$$E_{акт} = 48{,}100 - 0{,}25\,|Q|\ \text{кДж/моль} \qquad (45)$$

а для эндотермических

$$E_{акт} = 48{,}100 + 0{,}75\,|Q|\ \text{кДж/моль} \qquad (46)$$

На рис. 34 приведены опытные данные в координатах $E_{акт}$—Q. Как видно, приближенная эмпирическая зависимость в целом оправдывается для значительного числа случаев. Указанной зависимости не подчиняются реакции, в которых участвуют свободные атомы Cl, Br, I, реакция $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ и аналогичные реакции с атомами D и молекулами D_2 и DH.

Реакции атомного водорода

Кинетика взаимодействия атомного водорода с молекулярным была изучена А. и Л. Фаркасами на примере *пара*- и *орто*-превращений

$$H + H_{2\,пара} \longrightarrow H_{2\,орто} + H$$

и реакций обмена между водородом и дейтерием.

Принимая радиус молекулы равным $0{,}74 \cdot 10^{-8}$ см, получаем для диаметра столкновения $1{,}11 \cdot 10^{-8}$ см $(1{,}48 + 0{,}74)/2 = 1{,}11$, так как $d_H = r_{H_2}$], откуда предэкспоненциальный член уравнения (13) (без учета множителя $\sqrt{T}$) может быть вычислен по формуле

$$a_z = 5 \cdot 10^{12} \sqrt{(M_1 + M_2)/M_1 M_2}$$

Таблица 8. Кинетика взаимодействия атомного водорода и дейтерия с молекулярным водородом и дейтерием

Реакция	$k\cdot10^{12}\sqrt{T}$, см³/(моль·с) *	$a_2\cdot10^{-12}$	P
$H + H_2$	$5{,}03e^{-35{,}6/RT}$	5,86	$8{,}6\cdot10^{-1}$
$D + D_2$	$2{,}57e^{-34{,}5/RT}$	4,13	$6{,}2\cdot10^{-1}$
$H + D_2$	$2{,}65e^{-34{,}8/RT}$	5,46	$4{,}85\cdot10^{-1}$
$D + H_2$	$5{,}54e^{-35{,}4/RT}$	8,5	1

* Энергия выражена в кДж/моль.

Экспериментальные результаты приведены в табл. 8 *.

Обращает на себя внимание сравнительно хорошее согласие с теорией столкновений — поправочный фактор P во всех случаях близок к единице.

Весьма важной для изучения механизма горения является сильно эндотермическая реакция атомного водорода с молекулярным кислородом

$$H + O_2 \longrightarrow OH + O, \qquad \Delta H = 71{,}1 \text{ кДж/моль}$$

приводящая к увеличению числа активных (радикальных) частиц в системе. Непосредственное изучение этой реакции проведено не было. Н. Н. Семенов с сотр. оценили энергию активации в 75,3 кДж/моль.

А. Б. Налбандян и В. В. Воеводский косвенным путем на основании анализа кинетических данных по окислению молекулярного водорода получили следующее выражение для константы скорости:

$$k = 2{,}5\cdot10^{12}\sqrt{T}\,e^{-75{,}3/RT} \text{ см}^3/(\text{моль}\cdot\text{с})$$

т. е. энергии активации атомного и молекулярного водорода близки.

Литературные данные по взаимодействию атомного водорода с углеводородами свидетельствуют о сложности радикальных превращений: реакции могут протекать по нескольким путям, например

$$RH + H \longrightarrow H_2 + R$$

а для углеводородов олефинового ряда возможны два процесса — присоединение атома водорода

$$H + RH \longrightarrow RH_2$$

и его отщепление; в обоих случаях сохраняется свободная валентность.

Реакции с метаном, этаном, пропаном, нормальным и изобутаном при комнатной температуре были изучены Стиси и Тростом. Энергии активации были рассчитаны из опытных констант при предположении, что фактор P равен 0,1. Они получили значения энергии активации 54,4 кДж/моль для метана, около 37,7 кДж/моль для этана и 41,8 кДж/моль для пропана и обоих бутанов. Результаты более поздних работ не согласуются с этими цифрами. Так, Ле Рой и Берли изучали взаимодействие Н-атомов с этаном, пропуская струю атомного водорода из разряда на платиновую проволочку с таким расчетом, чтобы водород полностью рекомбинировал. По температуре разогревания проволочки *определяли концентрацию атомного водорода. Затем к водороду подмешивали* небольшое определенное количество паров этана. По изменению нагревания проволочки определяли количество прореагировавших атомов водорода. Эти данные проверяли по концентрации конечного продукта — метана. Таким путем

* Расчетные значения энергии активации взяты из книги: *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* «Теория абсолютных скоростей реакций». Пер. с англ./Под ред. А. А. Баландина. М.; Издатинлит, 1948, см. с. 208.

Таблица 9. Данные о кинетике взаимодействия атомов водорода и дейтерия с углеводородами

Углеводород RH	E, кДж/моль	Диаметр столкновения, нм	Удельная скорость $k\cdot10^{-10}$, см³/(моль·с)	Стерический множитель P
		$H + RH$		
C_2H_4	17,2	0,48	2,29	0,09
C_2H_6	20,9	0,54	3,01	0,52
		$D + RH \longrightarrow H + RD$		
C_2H_6	37,7	0,50	2,53	0,6
C_3H_8	30,1	0,54	2,89	0,6
$н$-C_4H_{10}	29,7	0,58	2,77	0,6
цикло-C_3H_6	26,4	0,59	2,77	0,6
H_2	20,9	0,56	2,77	0,3

были найдены константы скорости и по их температурному изменению — энергия активации.

Эти авторы для реакции

$$H + C_2H_6 \longrightarrow H_2 + \cdot C_2H_5$$

предложили кинетическое уравнение в виде (E в кДж/моль)

$$k = 3{,}4\cdot10^{12}\sqrt{T}\,e^{-28{,}5/RT} \text{ см}^3/\text{моль}\cdot\text{с})$$

а фактор P оказался равным $4{,}8\cdot10^{-3}$.

Наличие в конечных продуктах метана объясняется вторичными процессами, из которых первичным является столкновение атома Н с радикалом этилом

$$H + \cdot C_2H_5 \begin{cases} \nearrow 2\cdot CH_3 \\ \searrow C_2H_6 \end{cases}$$

Первое направление процесса как не требующее стабилизирующего тройного столкновения является наиболее вероятным. В дальнейшем метильные радикалы образуют метан:

$$\cdot CH_3 + H_2 \longrightarrow CH_4 + H$$

или

$$\cdot CH_3 + H \longrightarrow CH_4$$

(последний процесс имеет наибольшую эффективность при тройном столкновении).

Даруэнт и Робертс повторно изучили эти реакции для Н и D атомов. Атомные водород и дейтерий получали при фотохимическом разложении H_2S и D_2S облучением кадмиевой (228,6 нм) и ртутной (255,0 нм) лампами. Кинетические данные для этих реакций приведены в табл. 9.

Если для этана найденная Даруэнтом и Робертсом энергия активации близка к рассчитанной Стиси и Тростом, то в остальных случаях получаются значительно меньшие цифры.

Реакции атомного кислорода

Гартек и Копш непосредственно изучили в интервале температур от 0 до 190 °C реакцию

$$O + H_2 \longrightarrow \cdot OH + H$$

Атомный кислород получали в тлеющем разряде, а затем смешивали с молекулярным водородом. Регистрировали количество получающейся воды. Увели-

чение последней с ростом температуры от комнатной до 189 °C указывает на то, что энергия активации равна 25,1 кДж/моль Механизм вторичных реакций, приводящих к образованию H_2O, полностью не выяснен *. Сравнение опытных данных с рассчитанным числом столкновений показало, что на 10^8 столкновений атомов кислорода с молекулами водорода лишь одно приводит к образованию воды. В таком случае стерический множитель будет $2\cdot10^{-4}$ **. С другой стороны, из данных по фотохимическому окислению А. Б. Налбандян и В. В. Воеводский принимают P равным $7\cdot10^2$ и предлагают следующее выражение для константы скорости:

$$k = 1{,}2\cdot10^{11}\sqrt{T}\,e^{-25{,}1/RT}$$

Реакции атомного кислорода с метаном, этаном и альдегидами были изучены Л. И. Авраменко и Р. В. Колесниковой. Атомный кислород получали в тлеющем разряде двумя путями: из молекулярного кислорода и из паров воды.

В первом случае кроме окисляемого компонента в реагирующей системе находились атомный и молекулярный водород, во втором — пары воды, атомный кислород, атомный водород и свободный гидроксил ***. Это обстоятельство позволило сделать интересные выводы о роли молекулярного кислорода в образовании продуктов реакции, а также детализировать элементарные стадии, ответственные за образование того или иного продукта реакции.

При взаимодействии метана с атомным кислородом продуктами реакции являются формальдегид, метанол, оксиды углерода.

Формальдегид может получиться по реакции

$$O + CH_4 \longrightarrow CH_2O + H_2, \qquad \Delta H = -29{,}3\ \text{кДж/моль}$$

Образование метанола происходит в результате внедрения атома кислорода в молекулу метана:

$$O + CH_4 \longrightarrow CH_3OH$$

Метанол, взаимодействуя с атомным кислородом, может дать молекулу формальдегида и воду. Моноксид углерода образуется в результате реакции между атомами кислорода и формальдегидом:

$$O + CH_2O \longrightarrow CO + H_2O$$

Диоксид углерода получается благодаря реакции с участием третьей частицы

$$O + CO + M \longrightarrow CO_2 + M$$

Если при получении атомов кислорода из разряда в парах воды добавлять молекулярный кислород и получаемую смесь использовать для реакции с метаном, то выход CO_2 не изменяется, а выход формальдегида возрастает на 25 %. Из этого, во-первых, следует, что происходят реакции с участием молекулярного кислорода, приводящие к образованию формальдегида. Наиболее вероятно, что таковыми являются взаимодействие O_2 с радикалами метилом и метиленом:

$$\cdot CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_2O + \cdot OH$$

$$:CH_2 + O_2 \longrightarrow CH_2O + O$$

Во-вторых, это показывает, что в образовании CO_2 молекулярный кислород участия не принимает *.

При реакции этана с атомами кислорода, полученными из паров воды, образуются формальдегид, этанол, метан, оксиды углерода, этилен и следы уксусного альдегида ** и органического пероксида.

Если атомный кислород получают из молекулярного, то в реакции с C_2H_6 образуются те же продукты, только отсутствует метан и получается большое количество CH_3CHO. Добавка кислорода в первом случае приводит к увеличению в 2 раза выхода CH_2O и в 5—6 раз CH_3CHO.

Из этого следует, что наиболее вероятны следующие процессы (дополнительно к уже рассмотренным в системе $O + CH_4$):

образование формальдегида

$$O + CH_3CH_3 \longrightarrow CH_2O + :CH_2 + H_2, \qquad \Delta H = -8{,}4\ \text{кДж/моль}$$

$$O + CH_3CH_3 \longrightarrow CH_2O + \cdot CH_3 + H, \qquad \Delta H = +62{,}8\ \text{кДж/моль}$$

образование уксусного альдегида

$$O + CH_3CH_3 \longrightarrow \cdot CH_2CH_3 + \cdot OH$$

$$\cdot CH_2CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_3CHO + \cdot OH$$

образование этанола

$$O + CH_3CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2OH$$

образование этилена и уксусного альдегида

$$O + CH_3CH_3 \longrightarrow H_2O + :CHCH_3$$

$$:CHCH_3 \longrightarrow CH_2{=}CH_2$$

$$CH_3CH: + O \longrightarrow CH_3CHO$$

Интересно, что и при реакции атомов кислорода с уксусным альдегидом происходит внедрение кислорода по связи C—H с образованием уксусной кислоты:

$$CH_3C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} + O \longrightarrow CH_3C{\overset{O}{\underset{OH}{\lessgtr}}}$$

Таким образом, для атомов кислорода характерны три типа взаимодействия с органическими молекулами: 1) реакция расщепления связи C—C атомом кислорода (образование CH_2O и C_2H_6); 2) реакции внедрения кислорода по связи C—H (образование метанола, этанола и уксусной кислоты; 3) реакции отрыва одного или двух *** атомов водорода от углеродного атома (образование CO из CH_2O, C_2H_4 из C_2H_6 и $\cdot C_2H_5$ из C_2H_6).

Все это показывает, что атомный кислород в большинстве случаев стремится использовать обе свои свободные валентности.

Реакции свободного гидроксила

Реакции свободного гидроксила с водородом, моноксидом углерода и различными углеводородными молекулами и альдегидами были исследованы Л. И. Авраменко и Р. В. Колесниковой.

---

* Наиболее вероятно, что образующийся гидроксил вступает во взаимодействие с молекулярным водородом по реакции

$$\cdot OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H$$

** Действительно

$$\frac{z_{\text{акт. эксп}}}{z} = 10^{-8}, \qquad \frac{z_{\text{акт. расч}}}{z} = \exp\left(-\frac{25{,}1\cdot10^3}{8{,}37\cdot300}\right) = e^{-10} \approx 5\cdot10^{-5}$$

и, следовательно

$$P = \frac{z_{\text{акт. эксп}}}{z_{\text{акт. расч}}} = \frac{10^{-8}}{5\cdot10^{-5}} = 2\cdot10^{-4}$$

*** Концентрация последнего примерно в 10 раз меньше, чем H и O.

---

* Этим опровергается ранее предложенный Гейбом механизм образования CO_2 по реакции $H + O_2 + CO \rightarrow CO_2 + \cdot OH$

** Образование его, вероятно, обусловлено наличием следов O_2 в смеси.

*** Имеет бóльшую вероятность.

Таблица 10. Кинетические данные для реакций гидроксила $P = k_{опытн}/k_{выч}$

Реакция	Q, кДж/моль	k *, см³/моль	$P = k_{опытн}/k_{выч}$ **	$\exp \times \left(-\frac{E''-E'}{RT}\right)$	$p''/P' \exp \times \left(-\frac{E''-E'}{RT}\right)$
$\cdot OH + C_2H_2 \longrightarrow H_2O + \cdot C_2H$	+16,7	$8{,}55 \cdot 10^{12} \sqrt{T}\, e^{-29,3/RT}$	$8{,}4 \cdot 10^{-1}$	1	1
$\cdot OH + C_2H_4 \longrightarrow H_2O + \cdot C_2H_3$	−54,4	$1{,}26 \cdot 10^{13} \sqrt{T}\, e^{-25,1/RT}$	1,3	5,25	8,1
$\cdot OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H$	−58,6	$4{,}48 \cdot 10^{12} \sqrt{T}\, e^{-41,8/RT}$	$5{,}7 \cdot 10^{-1}$	$6{,}7 \cdot 10^{-3}$	$4{,}55 \cdot 10^{-3}$
$\cdot OH + C_2H_6 \longrightarrow H_2O + \cdot C_2H_5$	−79,5	$6{,}58 \cdot 10^{12} \sqrt{T}\, e^{-23,0/RT}$	$6{,}6 \cdot 10^{-1}$	$1{,}21 \cdot 10$	9,5
$\cdot OH + CO \longrightarrow CO_2 + H$	−108,8	$4{,}74 \cdot 10^{11} \sqrt{T}\, e^{-28,5/RT}$	$6{,}8 \cdot 10^{-2}$	1,39	1,2
$\cdot OH + CH_3CHO \longrightarrow H_2O + CH_3\dot{C}O$	−133,9	$1{,}50 \cdot 10^{12} \sqrt{T}\, e^{-16,7/RT}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1{,}48 \cdot 10^{-2}$	8,8
$OH + HCHO \longrightarrow H_2O + H\dot{C}O$	−162,3	$6{,}0 \cdot 10^{9} \sqrt{T}\, e^{-2,1/RT}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4{,}8 \cdot 10^{4}$	28,6

* Энергия активации (и R) выражена в кДж/моль.
** Для расчета P принято, что $T = 300$ К.

Гидроксил поступал струей из разрядной трубки в парах воды. При наличии в струе второго компонента реакции (водорода, оксида углерода или органической молекулы) убыль гидроксила по длине реакционной зоны является, очевидно, мерилом скорости реакции, но необходимо учесть убыль гидроксила за счет объемной и поверхностной рекомбинации.

Авторам удалось аналитически связать константу скорости взаимодействия гидроксила и горючего с убылью гидроксила по длине разрядной зоны (как в присутствии горючего, так и в его отсутствие), с концентрацией горючего, с линейной скоростью струи, с концентрацией третьих частиц и с контактами рекомбинации гидроксила в объеме и на стенках. Две последние величины были известны. Убыль концентрации гидроксила по длине реакционной зоны определяли спектроскопически с помощью разработанного В. Н. Кондратьевым метода линейного поглощения. Остальные величины определяли из опыта. Проведение опытов при разных температурах позволило во всех случаях определить энергию активации.

Например, для взаимодействия гидроксила с водородом

$$\cdot OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H, \qquad \Delta H = -586 \text{ кДж/моль}$$

приняв диаметр столкновения равным $1{,}7 \cdot 10^{-8}$ см, получим значение предэкспоненциального члена при 378 К, равное $1{,}53 \cdot 10^{14}$. Экспериментальное значение предэкспоненциального члена при той же температуре равно $8{,}71 \cdot 10^{13}$. Тогда

$$P = \frac{8{,}71 \cdot 10^{13}}{1{,}53 \cdot 10^{14}} = 5{,}7 \cdot 10^{-1} \approx 6 \cdot 10^{-1}$$

Кроме взаимодействия с водородом были исследованы следующие реакции:

$$\cdot OH + CO \longrightarrow CO_2 + H, \qquad \Delta H = -108{,}8 \text{ кДж/моль}$$
$$\cdot OH + C_2H_6 \longrightarrow H_2O + \cdot C_2H_5, \qquad \Delta H = -79{,}5 \text{ кДж/моль}$$
$$\cdot OH + C_2H_4 \longrightarrow H_2O + \cdot C_2H_3, \qquad \Delta H = -54{,}4 \text{ кДж/моль}$$
$$\cdot OH + C_2H_2 \longrightarrow H_2O + \cdot C_2H, \qquad \Delta H = 16{,}7 \text{ кДж/моль}$$
$$\cdot OH + HCHO \longrightarrow H_2O + H\dot{C}O, \qquad \Delta H = -159{,}0 \text{ кДж/моль}$$
$$\cdot OH + CH_3CHO \longrightarrow H_2O + CH_3\dot{C}O, \qquad \Delta H = -133{,}9 \text{ кДж/моль}$$

Результаты исследований приведены в табл. 10.

Для взаимодействия гидроксила с формальдегидом из опытных данных невозможно определить значение энергии активации. Ясно только, что она мало отличается от нуля. Авторами было принято лежащее в пределах экспериментальных ошибок значение 2,1 кДж/моль.

Интересно, что при взаимодействиях гидроксила с углеводородами энергия активации весьма значительна, а фактор P близок к единице. При взаимодействии с альдегидом энергия активации падает и вместе с тем уменьшается и эффективность активных столкновений.

Реакции радикала $HO_2^{\bullet}$

Впервые на возможность существования радикала $HO_2^{\bullet}$ указал А. Н. Бах (1897 г.), который считал, что $HO_2^{\bullet}$ является первичным продуктом взаимодействия водорода с кислородом. Позже Габер предположил даже, что при низкотемпературном взаимодействии атомного водорода с кислородом радикал $HO_2^{\bullet}$ может быть выморожен в твердых продуктах реакции.

В 1938 г. Льюис и Эльбе предложили схему окисления водорода, в которой при стабилизирующем тройном ударе атома водорода с молекулой кислорода и третьей частицей (H_2 или O_2) образуется новая частица — радикал $HO_2^{\bullet}$

$$H + O_2 + M \longrightarrow HO_2^{\bullet} + M$$

Поведение этого малоактивного радикала $HO_2^{\bullet}$ существенно влияет на механизм процесса в целом. Во-первых, было предположено, что $HO_2^{\bullet}$ на стенке может давать пероксид и воду:

$$HO_2^{\bullet} - \begin{cases} \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \\ \longrightarrow H_2O + {}^{1}/_{2}O_2 \end{cases}$$

Во-вторых, в объеме возможно взаимодействие с водородом и водой:

$$HO_2^{\bullet} + H_2 - \begin{cases} \longrightarrow H_2O_2 + H \\ \longrightarrow H_2O + \cdot OH \end{cases}$$

$$HO_2^{\bullet} + H_2O \longrightarrow H_2O_2 + \cdot OH$$

Долгое время существование радикала $HO_2^{\bullet}$ лишь предполагалось (хотя другие радикалы были уже известны и достаточно хорошо исследованы); предположения эти основывались на кинетических расчетах, дающих совпадение с опытом. Впервые $HO_2^{\bullet}$ был экспериментально обнаружен масс-спектрометрически Фонером и Гадсоном. Они нашли в продуктах реакции атомов водорода с молекулярным кислородом в атмосфере инертного газа частицы с массами 32, 33, 34, которые были отнесены соответственно к O_2, $HO_2^{\bullet}$ и H_2O_2.

При расчете суммарной скорости горения водорода были определены константы скорости отдельных элементарных стадий, что позволило со значительной степенью достоверности рассчитать константы скорости и энергии активации реакций с участием $HO_2^{\bullet}$. Для реакции

$$H + O_2 + M \longrightarrow HO_2^{\bullet} + M, \qquad \Delta H = -188{,}3 \text{ кДж/моль}$$

энергия активации, по-видимому, мало отличается от нуля и константа равна

$$k = 8{,}7 \cdot 10^{14} \text{ см}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$$

Константа скорости взаимодействия $HO_2^{\bullet}$ с водородом

$$k = 1{,}8 \cdot 10^{12} \sqrt{T}\, e^{-100,4/RT} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$$

и, наконец, константа скорости реакции между $HO_2^{\bullet}$ и водой может быть приблизительно оценена

$$k = 6 \cdot 10^{13} \sqrt{T}\, e^{-113,0/RT} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$$

Высокие энергии активации, характерные для молекулярных, а не для радикальных реакций, являются следствием малой кинетической активности радикала $HO_2^{\bullet}$.

Исследование радикала $HO_2^{\bullet}$ исторически связано с проблемой существования высшего пероксида водорода H_2O_4. Дело в том, что при самых различных процессах — низкотемпературной конденсации диссоциированных в электрическом разряде паров воды, взаимодействии атомного водорода с кислородом или озоном — образуется твердый продукт, который, разлагаясь при $-115\,°C$, дает кислород и пероксид водорода. Более детальное исследование показало, что этот продукт в основном состоит из соединения H_2O_4, в котором частично заморожены радикалы $HO_2^{\bullet}$ (содержание последнего невелико и не превышает нескольких десятых долей весового процента).

Некоторые другие радикальные реакции

Для определения механизма превращений углеводородов нужно знать элементарные реакции углеводородных радикалов. Одной из характерных реакций является присоединение, приводящее к образованию насыщенной углеводородной молекулы и нового одновалентного радикала. Например:

$$\bullet CH_3 + H_2 \longrightarrow CH_4 + H$$

$$\bullet CH_3 + D_2 \longrightarrow CH_3D + D$$

Интересно, что аналогичные реакции дейтерозамещенного метила ($\bullet CD_3$) идут с несколько большей энергией активации.

Взаимодействие метила (а также этила) с дейтерием происходит достаточно легко. Так, В. В. Воеводский с сотр. обнаружили, что при избытке дейтерия замещение атомов Н происходит настолько быстро, что приходится предположить наличие протекающих без энергии активации реакций обмена:

$$\bullet CH_3 + D_2 \longrightarrow \bullet CH_2D + HD$$

$$\bullet CH_2D + D_2 \longrightarrow \bullet CHD_2 + HD$$

$$\bullet CHD_2 + D_2 \longrightarrow \bullet CD_3 + HD$$

По аналогичной схеме протекает взаимодействие метила и с более сложными молекулами. Так, с ацетоном получается метан и радикал ацетил

$$\bullet CH_3 + CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_4 + \bullet CH_2COCH_3$$

В некоторых случаях могут протекать и более сложные процессы отрыва от молекулы не одного насыщающего валентность атома, а целой радикальной группы, например

$$\bullet CH_3 + C_3H_8 \longrightarrow C_2H_6 + \bullet C_2H_5$$

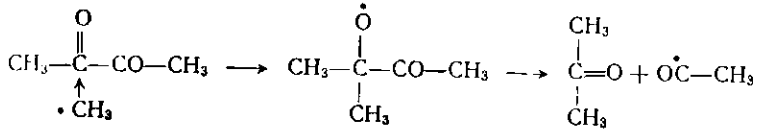
К этому же типу реакций относится и взаимодействие метила с диацетилом

$$\bullet CH_3 + CH_3COCOCH_3 \longrightarrow CH_3COCH_3 + CH_3\dot{C}O$$

В этом случае, правда, одновременно идет реакция присоединения

$$\bullet CH_3 + CH_3COCOCH_3 \longrightarrow CH_4 + CH_3COCO\dot{C}H_2$$

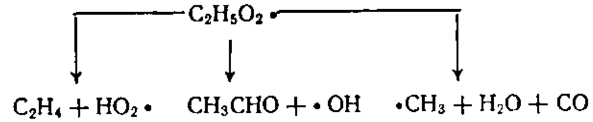
Наиболее вероятный механизм процесса заключается во взаимодействии $\bullet CH_3$ с группой CO



Для более сложных углеводородных радикалов возможны процессы, первичный акт которых заключается в реакции присоединения. Таково, например, взаимодействие этила с молекулярным кислородом. Первоначально образуется этилперокси-радикал

$$\bullet C_2H_5 + O_2 \longrightarrow C_2H_5O_2\bullet$$

который затем может дать разнообразные продукты:



Наличие в продуктах пероксидов указывает на взаимодействие этилперокси-радикала с углеводородами

$$C_2H_5O_2\bullet + RH \longrightarrow C_2H_5OOH + R$$

Несколько иначе протекает реакция бирадикала метилена $:CH_2$, который может быть получен при термическом и фотохимическом распаде диазометана CH_2N_2 и кетена CH_2CO, а также при взаимодействии натрия с метиленхлоридом

$$2Na + CH_2Cl_2 \longrightarrow 2NaCl + :CH_2$$

Прежде всего для метилена характерны реакции присоединения. Так, с оксидом углерода он образует кетен

$$:CH_2 + CO \longrightarrow CH_2{=}C{=}O$$

с молекулярным кислородом — формальдегид

$$:CH_2 + O_2 \longrightarrow CH_2O + O$$

с водородом — метан

$$:CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_4$$

Сложнее взаимодействие метилена с углеводородами. С этиленом происходит реакция полимеризации, приводящая к образованию продуктов общей формулы $(CH_2)_n$:

$$C_2H_4 + :CH_2 \longrightarrow C_3H_6$$

$$C_3H_6 + :CH_2 \longrightarrow C_4H_8$$

$$C_4H_8 + :CH_2 \longrightarrow C_5H_{10} \text{ и т. д.}$$

Основным продуктом взаимодействия метилена с метаном является этан, что, по-видимому, свидетельствует о процессе

$$:CH_2 + CH_4 \longrightarrow 2\bullet CH_3$$

Затем следует рекомбинация с образованием этана

$$\bullet CH_3 + \bullet CH_3 \longrightarrow C_2H_6$$

Для малоатомных радикалов рекомбинация в объеме требует стабилизирующего тройного столкновения. Так, вероятность объемной рекомбинации атомного водорода не превышает 10^{-14}. Но усложнение радикала увеличивает возможность перераспределения энергии вновь образовавшейся связи по связям многоатомной молекулы.

Таким образом, уже образование этана из метильных радикалов является бимолекулярным процессом. Присоединение атома водорода к метилу еще требует тройного соударения, но уже процесс $H + \bullet C_2H_5 \rightarrow C_2H_6$, по всей вероятности, бимолекулярен. Весьма легко идет рекомбинация и метилена, приводящая к образованию этилена:

$$:CH_2 + :CH_2 \longrightarrow C_2H_4$$

Своеобразны еще малоизученные кинетические свойства атомного азота. С одной стороны, с парафинами происходит реакция расщепления, приводящая к образованию синильной кислоты и углеводородного радикала. Наиболее вероятен следующий механизм:

$$RH + N \longrightarrow RN + H$$
$$RN \longrightarrow R' + HCN + H$$

В свою очередь и углеводородные радикалы способны вступать с атомом N во взаимодействие, например:

$$\cdot CH_3 + N \longrightarrow HCN + H_2$$
$$\cdot C_2H_5 + N \longrightarrow HCN + \cdot CH_3 + H$$

В то же время в реакции с олефинами атом азота выступает в роли энергетического катализатора, передающего молекуле углеводорода энергию своего возбуждения. В реакции с этиленом основным продуктом является ацетилен, получающийся по схеме

$$N^* + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_4^* + N$$
$$C_2H_4^* \longrightarrow C_2H_2 + H_2$$

При фотолизе или в тлеющем разряде газообразный аммиак образует два радикала — монорадикал $\cdot NH_2$ и бирадикал $:NH$. Последний возникает при распаде электронно-возбужденной молекулы аммиака

$$NH_3^* \longrightarrow :NH + H_2$$

Основной реакцией, приводящей к образованию монорадикала, является взаимодействие аммиака с атомами водорода:

$$NH_3 + H \longrightarrow \cdot NH_2 + H_2$$

При тройном соударении радикала $\cdot NH_2$ рекомбинируют с образованием гидразина

$$\cdot NH_2 + \cdot NH_2 + M \longrightarrow N_2H_4 + M$$

Бимолекулярное соударение приводит к распаду радикала $\cdot NH_2$ на азот и водород

$$\cdot NH_2 + \cdot NH_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2$$

К тем же результатам приводит взаимодействие бирадикала $:NH$ с аммиаком

$$:NH + NH_3 \longrightarrow N_2 + 2H_2$$
$$:NH + NH_3 + M \longrightarrow N_2H_4 + M$$

Разнообразны реакции аммиачных радикалов в присутствии оксида азота NO в пламенах. Нечетное число внешних электронов на внешней оболочке оксида азота обусловливает высокую реакционную способность этой молекулы, делая ее как бы промежуточным звеном между насыщенными молекулами и радикалами. Для NO, например, возможны реакции присоединения

$$NO + H \longrightarrow HNO$$

С радикалом $\cdot NH_2$ получается азот и вода

$$\cdot NH_2 + NO \longrightarrow N_2 + H_2O$$

а с $:NH$ — гидроксил и азот

$$:NH + NO \longrightarrow N_2 + HO\cdot$$

Молекула NO способна внедряться по связи С—С, давая СО и образуя С—N-связь.

Склонность к реакциям присоединения повышает вероятность тройного удара в реакциях с участием NO. Как ниже будет показано, это приводит к существованию нескольких тримолекулярных реакций в газовой фазе.

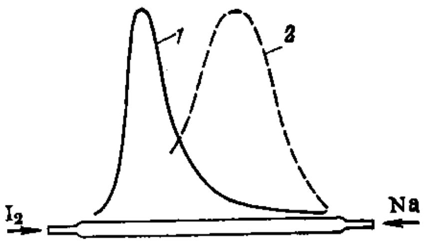


Рис. 35. Зоны реакции $Na + I_2$ (по данным Поляни):

1 — количество образующегося NaI; *2* — интенсивность свечения (в произвольном масштабе).

§ 7. Реакции в разреженных пламенах

Термином «реакции в разреженных пламенах» обозначают процессы взаимодействия атомов щелочных металлов (в основном натрия и калия) с молекулами галогенов и некоторыми галогенидными соединениями, изученные главным образом Поляни с сотр. Эти реакции протекают при давлениях 0,1—10,0 Па в температурном интервале 200—300 °С. Пары обоих компонентов смешиваются в длинной реакционной трубке (рис. 35). Получающиеся продукты отлагаются на стенках трубки и могут быть проанализированы. Реакция сопровождается интенсивной *хемилюминесценцией* — свечением, обусловленным переходом на нормальный уровень атомов, возбужденных за счет тех или иных элементарных реакций, протекающих в системе*. Низкие давления исключают какую-либо вероятность тройных столкновений; таким образом, все процессы практически могут быть только бимолекулярными**.

Вследствие низких температур и отсутствия ясной зависимости скорости от температуры активационные процессы не играют существенной роли. Так, по-видимому, вообще не требуют активации (или требуют весьма малой) реакции

$$Na, K + \begin{cases} Cl_2, Br_2, I_2 \\ HgCl_2, HgBr_2, HgI_2 \\ HCl, HBr, HI \end{cases}$$

С небольшой энергией активации протекает взаимодействие натрия и калия с алкилгалогенидами RX. Для примера рассмотрим реакцию взаимодействия атомного натрия с иодом***. Прежде всего, бросается в глаза, что по длине трубки возникают две различные зоны (см. рис. 35): *1* — зона наибольшего образования продукта реакции (расположенная ближе к входящему потоку молекулярного иода): *2* — зона наиболее интенсивного свечения вследствие процесса $Na^* \rightarrow Na + h\nu$. Длина волн двойной *D*-линии натрия равна 588,996 нм и 589,593 нм, что соответствует примерно 202,1 кДж/моль. Возникает вопрос, какой элементарный химиче-

* Наличие свечения при низких давлениях и обусловило термин «разреженные пламена».

** Термин «бимолекулярные» в данном случае не совсем удачен, поскольку речь идет о столкновении между молекулярными и радикальными частицами. Однако за отсутствием другого общепринятого определения здесь и ниже будем пользоваться им, помня о его некоторой условности.

*** Изученная Поляни и Шаем реакция между натрием и хлором подробно описана в книге: *Кассель Л. С.* «Кинетика гомогенных газовых реакций». Пер. с англ./Под ред. С. З. Рогинского. М., Химтеоретиздат, 1937. 314 с.

ский процесс вызывает появление возбужденных атомов натрия.

В зоне *1* идет основной процесс образования NaI

$$Na + I_2 \longrightarrow NaI + I, \qquad \Delta H = -141{,}0 \text{ кДж/моль}$$

Очевидно, что энергии этого процесса недостаточно для возбуждения хемилюминесценции. Получающийся атом иода может соединиться с атомом натрия:

$$Na + I \longrightarrow NaI, \qquad \Delta H = -286{,}6 \text{ кДж/моль}$$

Однако поскольку стабилизация тройным ударом маловероятна, подобный процесс может идти лишь на стенках; его роль в общем балансе, по-видимому, мала.

В зоне *2* вблизи втекающей струи атомного натрия оказывается довольно значительной концентрация молекулярного натрия. Действительно, константа равновесия обратимой реакции равна

$$Na + Na \rightleftarrows Na_2$$

$$K_{200\,°C} = P_{Na_2}/P^2_{Na} = 0{,}085$$

Следовательно, в зоне *2* может идти процесс взаимодействия атомного иода с молекулой натрия

$$I + Na_2 \longrightarrow NaI + Na, \qquad \Delta H = -207{,}1 \text{ кДж/моль}$$

Вероятно, этот процесс вызывает появление возбужденных атомов *.

Каков же механизм передачи энергии атомам натрия? Для установления были проведены эксперименты со смесью натрия и калия. Первого было взято 7 % в смеси. Иодистого натрия получили 2 % от общего количества натрия, а из наблюдаемой интенсивности излучения *D*-линии натрия следовало, что 13 % всего его количества якобы принимает участие в процессе. Следовательно, процесс $I + Na_2 \rightarrow NaI + Na$ еще не способен вызвать хемилюминесценцию. Ее вызывают вторичные процессы передачи возбуждения от молекулы соли атомам натрия. Получающаяся в процессе $I + Na_2 \rightarrow NaI^* + Na$ молекула NaI^* имеет энергию 207,1 кДж/моль **. При столкновении с атомами натрия $NaI^* + Na \rightarrow NaI + Na^*$ эта излишняя энергия передается атому натрия, после чего происходит уже завершающий цикл процесс испускания кванта:

$$Na^* \longrightarrow Na + h\nu$$

К аналогичным результатам привело изучение пламен хлора и натрия, брома и натрия, хлора и калия и брома и калия.

* Следует заметить, что вероятность передачи энергии тем больше, чем ближе значение передаваемой энергии к резонансному терму возбуждаемого атома. Следовательно, и с этой точки зрения обсуждаемый процесс более эффективен, чем соединение атомов иода и натрия.

** Наиболее вероятно, что энергия, выделяющаяся при экзотермической реакции, перейдет на частицу, обладающую большим числом степеней свободы. В данном случае атом натрия обладает только тремя поступательными, а молекула — тремя поступательными, двумя вращательными и одной колебательной степенями свободы.

Таким образом, может быть дана следующая общая схема протекания процесса:

$$M + X_2 \longrightarrow MX + X$$

где *M* — атом щелочного металла, X_2 — Cl_2, Br_2 или I_2.

В зоне *1* протекает реакция

$$X_2 + M \longrightarrow MX + X$$

в зоне свечения — следующие реакции:

а) образование возбужденной молекулы соли

$$X + M_2 \longrightarrow MX^* + M$$

б) передача возбуждения от молекулы соли к атому металла

$$MX^* + M \longrightarrow MX + M^*$$

в) излучение света возбужденным атомом

$$M^* \longrightarrow M + h\nu$$

Несколько отличны реакции натрия с хлорной ртутью.

В зоне *1* идет процесс

$$Na + HgCl_2 \longrightarrow NaCl + \cdot HgCl, \qquad \Delta H = -125{,}5 \text{ кДж/моль}$$

В зоне *2* радикал ·HgCl взаимодействует с атомом натрия

$$Na + \cdot HgCl \longrightarrow NaCl + Hg, \qquad \Delta H = -242{,}7 \text{ кДж/моль}$$

Получающаяся таким образом возбужденная молекула несет 242,7 кДж/моль, т. е. имеет достаточную энергию для возбуждения атома натрия по реакции

$$NaCl^* + Na \longrightarrow NaCl + Na^* \longrightarrow Na + h\nu$$

Следовательно, в этом случае дело не доходит до взаимодействия галогена с молекулярным натрием.

Интересные результаты были получены и при взаимодействии атомов щелочных металлов с галогеноводородами (табл. 11).

Таблица 11. Кинетические данные о реакции атомов щелочных металлов с галогеноводородами

Реакция	ΔH, кДж/моль	$E_{акт}$, кДж/моль	Реакция	ΔH, кДж/моль	$E_{акт}$, кДж/моль
Na + HCl	+21,3	18,8	K + HCl	−7,5	~ 0
Na + HBr	+6,7	7,9	K + HBr	−22,2	(14,0) *
Na + HI	0	(0,8)	K + HI	−17,1	~ 0

* По другим данным эта реакция идет при каждом столкновении, т. е. энергия активации близка к нулю.

Взаимодействие Na с HCl и HBr — эндотермические реакции, но тем не менее температурный коэффициент указывает на низкое значение энергии активации. Изучение реакции в разреженных пламенах приводит к интересному выводу, что для экзотермических реакций этого типа каждое столкновение оказывается химически активным, а для эндотермических — химически активно каждое столкновение, обладающее энергией, равной тепловому эффекту. Это обстоятельство еще раз подчеркивает особую химическую активность радикальных частиц.

Рассмотренные реакции являются примером очень редкого случая, когда практически все элементарные процессы известны.

§ 8. Реакции в диффузных пламенах

При взаимодействии атомного натрия с алкилгалогенидами интенсивность хемилюминесценции мала, поэтому Поляни с сотр. несколько видоизменили методику эксперимента. Пары натрия вдували через сопло газом-носителем в сосуд с парами алкилгалогенида. Сбоку сосуд освещали светом резонансной линии натрия, а с противоположной стороны располагали экран, на котором получалась тень от паров натрия. По величине тени можно было судить о глубине проникновения паров натрия в алкилгалогенид, а следовательно, и о скорости химического взаимодействия. Проводя эксперименты при разных температурах, авторы определили энергии активации. Полученные данные сведены в табл. 12.

Как видно из данных этой таблицы, энергия активации возрастает от иода к хлору. Наиболее интересным результатом эксперимента является обнаруженный строгий параллелизм между энергией связи и энергией активации. Особенно это показательно в случае перехода от тетрахлорида углерода к метилхлориду.

Данные об энергиях активации, приведенные в табл. 12, не очень точны. Так, для реакции

$$Na + C_2H_5Cl \longrightarrow NaCl + \cdot C_2H_5$$

Цветанович и Ле Рой приводят значение $E = 42{,}7$ кДж/моль (при $P \approx 1$). Тем не менее эти данные, по-видимому, хорошо отражают общие закономерности.

Таблица 12. Кинетические данные о реакции взаимодействия паров металлического натрия с алкилгалогенидами

RX	D_{C-X}, кДж/моль	$E_{акт}$, кДж/моль	RX	D_{C-X}, кДж/моль	$E_{акт}$, кДж/моль
CH_3I	228,0	0	C_2H_5I	217,6	7,1
CH_3Br	276,1	13,4	C_2H_5Br	272,0	18,4
CH_3Cl	347,3	36,8	C_2H_5Cl	334,7	30,5
CH_3F	527,2	104,6	CH_2Cl_2	328,4	20,5
C_6H_5I	(23,8)	0	$CHCl_3$	307,5	8,4
C_6H_5Br	297,0	13,0	CCl_4	286,2	0
C_6H_5Cl	—	30,1			

§ 9. О реакционной способности радикалов

Одна из центральных проблем химической кинетики — оценка относительной реакционной способности тех или других взаимодействующих частиц. Поскольку наибольшее значение приобретают преобладающие в элементарных актах радикальные превращения, наиболее интересна оценка сравнительной реакционной способности радикалов.

При практической близости факторов столкновений z в сравнимых условиях для однотипных реакций отношение констант скоростей приближенно равно

$$\frac{k''}{k'} = \frac{P''}{P'} \exp\left(-\frac{E'' - E'}{RT}\right) \tag{47}$$

Таким образом, если взять опытные результаты по взаимодействию молекул одного гомологического ряда с одним и тем же радикалом, можно получить данные по относительной активности в гомологическом ряду.

Учитывая, что для сходных реакций фактор P изменяется незначительно, уравнение (47) можно переписать в виде

$$k''/k' \approx \exp\left[-(E'' - E')/RT\right] \quad (48$$

Н. Н. Семенов предложил сравнивать относительную активность радикалов по значениям теплоты реакции. Выше было указано, что энергия активации для радикальных превращений является линейной функцией теплоты реакции. Таким образом, теплота реакции может численно характеризовать относительную активность радикала.

Уравнение (48) показывает, что при изменении теплоты реакции на 16,7 кДж/моль энергия активации изменяется на 4,2 кДж/моль.

Следовательно, отношение констант (при $P'' \approx P'$) при комнатной температуре будет равно

$$e^{-4{,}2/RT} = e^{-1{,}68} = 0{,}19$$

Таблица 13. Относительная реакционная способность радикалов R, определенная по тепловому эффекту реакции

Реакция	ΔH (кДж/моль) для радикалов					
	$CH_2{=}\dot{C}H$	$\dot{C}_6H_5$	$CH_3CH_2\dot{C}H_2$	$(CH_3)_2\dot{C}H$	$C_6H_5\dot{C}H_2$	$CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2$
$R + CH_4$	−12,6	+15,5	+25,1	+50,2	+10,00	+10,00
$R + C_2H_6$	−29,3	−11,3	+16,7	+31,4	+79,5	+96,2
$R + C_4H_{10}$	−29,3	−11,3	—	−31,4	+79,5	+90,0

← Возрастание реакционной способности

Уменьшение энергии активации на 4,2 кДж/моль будет давать увеличение скорости примерно в пять раз.

В табл. 13, составленной по данным Н. Н. Семенова, приведена подобная оценка реакционной способности для шести углеводородных радикалов при взаимодействии с метаном, этаном и *н*-пропаном.

Опыт в общем подтверждает это предположение. Так, во многих работах была констатирована исключительно малая активность радикала бензила, почти не взаимодействующего с другими молекулами и образующего в результате рекомбинации дибензил.

Оценить реакционную способность одного радикала с разными молекулами можно тем же способом, однако полученные результаты будут несколько менее точными. Оценим для примера реакционную способность гидроксила, взаимодействие которого с рядом молекул было рассмотрено выше. В табл. 10 партнеры гидроксила расположены по убыванию теплоты реакции. Изменение энергии активации, за исключением оксида углерода и водорода, происходит более или менее закономерно. Если принять, что стерические факторы близки по значениям, получим закономерный ряд возрастания реакционной способности от ацетилена к формальдегиду (за исключением, естественно, H_2 и CO) (5-й столбец табл. 10). Однако более точное сравнение с учетом стерического фактора (6-й столбец табл. 10) дает несколько худшие результаты — выпадает и этан.

Это понятно: разница в теплоте реакции не может отразиться на причинах, вызывающих отклонения значения константы скорости от уравнения (34) теории столкновений и выражающихся в появлении эмпирического поправочного фактора *P*. Вспомним, что линейная зависимость между теплотой реакции и энергией активации приближенна. Тем не менее оценка реакционной способности по теплоте реакции может, несомненно, дать первое приблизительное представление о реакционной активности тех или иных частиц.

ГЛАВА IV

ТЕОРИЯ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА (ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ)

§ 1. Поверхность потенциальной энергии. Переходное состояние, путь и координата реакции

Рассмотрим взаимодействие атома Z с двухатомной молекулой XY по реакции

$$XY + Z \longrightarrow X + YZ$$

При приближении атома *Z* к молекуле XY вдоль прямой, соединяющей ядра атомов X и Y, энергия взаимодействия атомов Z и

Y возрастает, а атомов X и Y ослабляется. На некотором расстоянии атома Z от молекулы XY возникает промежуточное состояние, так называемый *активированный комплекс*, представляющий собой неустойчивую молекулу XYZ. Последняя, распадаясь, образует конечные продукты реакции: свободный атом X и молекулу YZ.

Приближенные квантовохимические расчеты показывают, что на рассмотренное сближение атома Z с молекулой XY затрачивается наименьшая энергия.

Для того чтобы проследить изменение потенциальной энергии системы из трех атомов в процессе реакции, построим диаграмму в декартовой системе координат, откладывая по оси абсцисс расстояние между атомами X и Y, r_{X-Y}, а по оси ординат расстояние между атомами Y и Z, r_{Y-Z} при условии, что угол $\angle XYZ$ фиксирован и равен 180° (рис. 36). В противном случае, как показывают расчеты, удобно пользоваться косоугольной системой координат. Энергию на рассматриваемой диаграмме будем наносить на ось, перпендикулярную к плоскости чертежа, аналогично тому, как на топографических картах изображают рельеф местности. Сплошными линиями отметим уровни равной энергии. Изменение потенциальной энергии можно проследить по изоэнергетическим линиям, проведенным в плоскости r_{X-Y} и r_{Y-Z}.

По диаграмме легко представить, что потенциальная поверхность будет иметь две долины (отвечают сечениям, изображенным сверху и справа от диаграммы), разделенные перевалом, вершина которого представляет собой седловидную точку (на рис. 36 отмечена крестиком).

Когда атом Z находится далеко от молекулы XY (верхний левый угол диаграммы), потенциальная энергия системы трех атомов в основном зависит от межатомного расстояния X—Y. По мере приближения атома Z к атому Y с некоторых расстояний начинает сказываться взаимодействие между ними, связь X—Y ослабевает

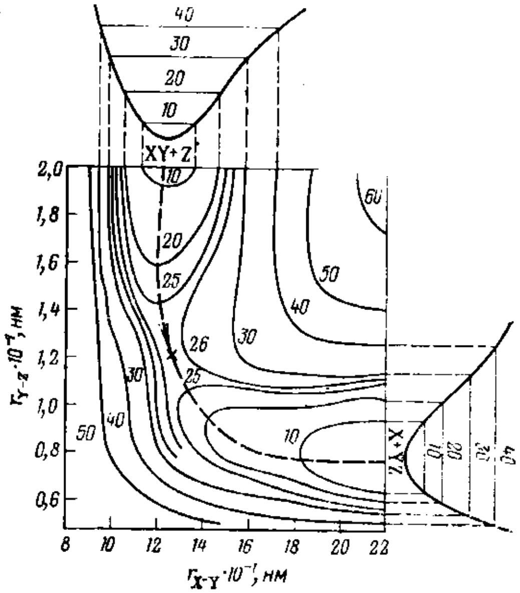


Рис. 36. Поверхность потенциальной энергии при взаимодействии атома Z с двухатомной молекулой XY (цифрами отмечены уровни равной энергии в 0,25 кДж).

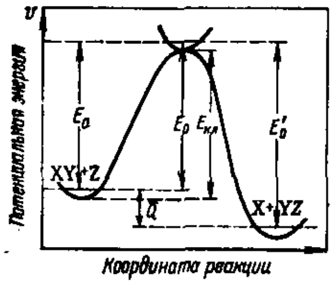


Рис. 37. Классическая $E_{кл}$ и истинная E_0 энергии активации реакции $XY + Z \rightarrow X + YZ$ [энергия активации обратной (эндотермической) реакции равна $E'_0 = E_0 + \bar{Q}$],

вследствие увеличения расстояния X—Y и начинает возникать новая связь Y—Z. При этом, как видно из диаграммы, потенциальная энергия системы растет и в некоторой точке (отмеченной на диаграмме крестиком) достигает максимума. Здесь уже нельзя говорить об отдельном существовании молекул XY и YZ: есть система из трех атомов, представляющая нечто целое и по свойствам похожая на нестойкую трехатомную молекулу. Это состояние получило название *активированного комплекса*, или *переходного состояния*.

При дальнейшем приближении атома Z и Y связь Z—Y упрочняется, атом X отделяется от Y, потенциальная энергия системы начинает убывать и система, наконец, переходит к конечному состоянию — устойчивой молекуле YZ, потенциальная энергия которой изображена кривой, показанной справа на диаграмме, и свободному атому X.

Рис. 36 показывает, что наиболее вероятное состояние системы (при изменении межатомных расстояний r_{X-Y} и r_{Y-Z}) проходит по некоторой энергетической «ложбине», переходит через «перевальную» точку и по другой «ложбине» скатывается к конечному состоянию. Эта совокупность наиболее вероятных состояний системы носит название *пути реакции* (на рис. 36 обозначена жирной пунктирной линией).

Очевидно, приведенная диаграмма детализирует энергетическую картину активных столкновений, о которых говорилось в гл. II. Разность между потенциальной энергией начальных продуктов и потенциальной энергией на вершине барьера и является *энергией активации*, т. е. той энергией, которой должны обладать частицы, чтобы преодолеть потенциальный барьер и перейти в конечное состояние продуктов реакции.

Построение поверхностей потенциальной энергии в общем случае весьма сложно и его можно осуществить лишь для небольшого числа очень простых реакций и то очень приближенно. Если сделать разрез потенциальной поверхности, перпендикулярный к плоскости чертежа и проходящий вдоль пути реакции, и развернуть поверхность разреза в одну плоскость, то получим кривую, являющуюся профилем пути реакции (рис. 37).

Как видно, реагирующая система, прежде чем перейти к конечному состоянию, должна преодолеть потенциальный барьер, равный $E_{кл}$ — классической энергии активации. Разность между потенциальными энергиями исходных веществ и продуктов реакции равняется тепловому эффекту $\bar{Q} = -\Delta H$. Более точное рассмотрение показывает, что любая атомная система имеет нулевую энергию, ниже которой энергия системы не может снизиться ни при каких условиях, даже при температуре абсолютного нуля. Так, колебательная энергия двухатомной системы

$$\varepsilon = \left(n_v + \frac{1}{2}\right) h\omega \qquad (1)$$

где n_v — колебательное квантовое число; ω — основная частота колебания.

Когда $n_v = 0$

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} h\omega \qquad (2)$$

что и соответствует нулевой энергии двухатомной системы, имеющей одну колебательную степень свободы. Для многоатомной системы нулевая энергия равна сумме таких членов для всех колебательных степеней свободы. Поэтому энергия активации, отвечающая температуре абсолютного нуля, равна

$$E_0 = E_{кл} - \left[\frac{1}{2}\sum h\omega^* - \frac{1}{2}\sum h\omega\right] N_A \qquad (3)$$

где суммирование проводится по всем колебательным степеням свободы исходного состояния, которое характеризуется частотами ω и активного состояния с частотами ω^* (N_A — число Авогадро).

Общее число степеней свободы, которыми обладает n-атомная молекула, равно $3n$; из них 3 степени свободы характеризуют вращение молекулы (или 2 в случае линейной молекулы) и 3 степени свободы определяют поступательное движение молекулы как целого. Таким образом, общее число колебательных степеней свободы для системы, состоящей из n атомов, равно $3n - 6$ (в случае линейной системы $3n - 5$). Для активированного комплекса это число на единицу меньше, так как одна из колебательных степеней свободы превращается в координату реакции. Колебание образовавшегося комплекса X—Y—Z вдоль валентных связей ведет к распаду.

В теории активированного комплекса это колебание заменяется движением комплекса XYZ особого рода, ведущим к образованию молекулы YZ и атома X; оно было описано выше и изображено на рис. 36 как путь реакции. Такое движение рассматривается как вид поступательного движения активированного комплекса. Понятия «вращение» и «колебание» в применении к активированному комплексу не имеют обычного смысла, так как комплекс не является молекулой в обычном смысле слова и существует слишком малое время. Эти понятия означают, что зависимость потенциальной и кинетической энергии атомной системы от координат и сопряженных с ними импульсов такая же, как для устойчивых молекул.

Одним из положений теории является постулат о том, что активированный комплекс, возникший из исходных веществ, всегда превращается в конечные вещества и никогда — в исходные. Атомы, достигая конфигурации активированного комплекса, продол-

жают двигаться по инерции в направлении образования конечных продуктов. В случае обратимых реакций активированный комплекс для обратной реакции имеет ту же конфигурацию, что и активированный комплекс исходной реакции, но противоположное направление движения вдоль координаты реакции, поэтому нельзя считать, что активированный комплекс находится в равновесии с исходными продуктами реакции. Прямой и обратный процессы с образованием активированного комплекса протекают независимо друг от друга.

Детализация теории столкновений введением состояния, промежуточного между исходным и конечным состоянием, позволила применить к расчету скоростей реакций аппарат статистической механики. Этот метод, получивший название метода переходного состояния, или активированного комплекса, был разработан в 1935 г. Эйрингом и одновременно с ним Эвансом и Поляни.

§ 2. Вывод основного уравнения теории активированного комплекса

В основе теории переходного состояния лежат три положения:

1. Протекание реакции существенно не нарушает распределения молекул по состояниям, так что оно отвечает статистически равновесному распределению Максвелла — Больцмана. Расчеты, на которых мы останавливаться не будем, показывают, что это справедливо для многих случаев. Кроме того, скорости химических реакций, рассчитанные по теории активированного комплекса, согласуются с данными опыта.

2. Элементарный акт реакции протекает адиабатически. Этот термин в данном случае не имеет ничего общего с понятием адиабатичности в термодинамике. Он означает, что движение ядер атомов происходит гораздо медленнее, чем движение электронов, поэтому при каждой конфигурации ядер электроны успевают перестроиться, а их движение успевает принять такой характер, как если бы ядра пребывали бесконечно долго в своих положениях. Таким образом, адиабатический характер движения ядер приводит к тому, что ядра движутся независимо от движения электронов, и потенциальная энергия при движении ядер изменяется непрерывно, так как это движение не сопровождается электронными переходами.

3. Движение ядер в адиабатических условиях можно рассматривать при помощи классической механики. Квантовомеханические расчеты показывают, что это положение строго выполняется на вершине потенциального барьера при конечной скорости движения частицы и вблизи вершины потенциального барьера при условии достаточно большой скорости движения частиц. Оно сильно упрощает решение задачи нахождения средней скорости элементарной реакции, так как позволяет пользоваться классической статистикой.

Как мы увидим ниже, предположение об адиабатическом течении элементарного химического процесса может и не выполняться, но как показывает опыт, такие процессы сравнительно редки

Очевидно, что скорость химической реакции равна скорости перехода активированного комплекса через потенциальный барьер. Выберем вдоль координаты реакции некоторый интервал конечной протяженности длиной δ, чтобы он включал вершину потенциального барьера. Существующая в этом интервале конфигурация атомов, изменяющаяся в сторону конечных продуктов, и является активированным комплексом. Среднее время жизни активированного комплекса равно:

$$\tau = \delta / \bar{c}_x \tag{4}$$

где $\bar{c}_x$ — средняя скорость прохождения активированным комплексом вершины потенциального барьера, или, другими словами, среднее изменение реакционной координаты со временем на вершине потенциального барьера.

Эта величина соответствует средней скорости движения атомной конфигурации вдоль координаты реакции и равна сумме скоростей комплексов, переходящих через барьер, деленной на число переходящих комплексов

$$\bar{c}_x = \frac{\sum c_{xi} n_i}{n} = \frac{\int_0^\infty c_x dn}{n} \tag{5}$$

Согласно статистике Максвелла — Больцмана, число молекул, скорость которых лежит в пределах c_x и $c_x + dc_x$, равно

$$dn = n \sqrt{\frac{\mu}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{\mu c_x^2}{2kT}\right) dc_x \tag{6}$$

Подставляя (6) в (5), находим

$$\bar{c}_x = \frac{\int_0^\infty c_x n \sqrt{\frac{\mu}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{\mu c_x^2}{2kT}\right) dc_x}{\int_{-\infty}^\infty n \sqrt{\frac{\mu}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{\mu c_x^2}{2kT}\right) dc_x} = \frac{\int_0^\infty c_x \exp\left(-\frac{\mu c_x^2}{2kT}\right) dc_x}{\int_{-\infty}^\infty \exp\left(-\frac{\mu c_x^2}{2kT}\right) dc_x} \tag{7}$$

Пределы интегрирования в числителе даны с учетом, что движение активированного комплекса осуществляется только в одном направлении. В знаменателе же учитываются все возможные направления движения.

Интеграл, стоящий в числителе, можно взять, если обозначить $\mu c_x^2/2kT = z$, тогда $dz = 2\mu c_x dc_x/2kT$, откуда $c_x dc_x = kTdz/\mu$ и, следовательно,

$$\int_0^\infty c_x \exp\left(-\frac{\mu c_x^2}{2kT}\right) dc_x = \int_0^\infty e^{-z} \frac{kTdz}{\mu} = \frac{kT}{\mu} \int_0^\infty e^{-z} dz = \frac{kT}{\mu} e^{-z} \Big|_0^\infty = \frac{kT}{\mu} \tag{8}$$

Интеграл, стоящий в знаменателе, можно свести к интегралу Пуассона. Примем $\mu/2kT = h^2$, тогда

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\mu c_x^2}{2kT}\right) dc_x = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-h^2c_x^2\right) dc_x$$

Обозначим $hc_x = x$, тогда $dc_x = dx/h$ и $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-h^2c_x)\,dc_x =$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\frac{dx}{h} = \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}dx$$

Но интеграл Пуассона

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}dx = \sqrt{\pi}$$

поэтому

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\mu c_x^2}{2kT}\right) dc_x = \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}dx = \frac{\sqrt{\pi}}{h} = \frac{\sqrt{\pi}\,(2kT)^{\frac{1}{2}}}{\mu^{\frac{1}{2}}} \tag{9}$$

Подставляя (8) и (9) в (7), находим

$$\bar{c}_x = \frac{kT}{\mu\sqrt{\pi 2kT/\mu}} = \left(\frac{kT}{2\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{10}$$

Подставляя (10) в (4), находим, что среднее время жизни активированного комплекса равно

$$\tau = \delta\,(2\pi\mu/kT)^{\frac{1}{2}} \tag{11}$$

Обозначим концентрацию активированных комплексов, приходящуюся на интервал δ реакционной координаты, через $c^{\neq}$. Эта величина будет соответствовать числу возникших активированных комплексов или числу актов реакций за время τ. Поэтому число актов реакции в единице объема на единицу времени или, другими словами, скорость реакции равна

$$w = c^{\neq}/\tau = c^{\neq}\,(kT/2\pi\mu)^{\frac{1}{2}}\,\delta^{-1} \tag{12}$$

Это выражение справедливо только в том случае, когда достижение конфигурации активированного комплекса гарантирует протекание реакции, т. е., как уже было сказано, только для адиабатических процессов. В общем случае в выражение (12) необходимо ввести еще добавочный множитель — коэффициент прохождения (трансмиссионный коэффициент) χ, который может быть равен или меньше 1. Поэтому выражение (12) запишем следующим образом:

$$w = \frac{\chi c^{\neq}}{\tau} = \chi c^{\neq}\left(\frac{kT}{2\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{1}{\delta} \tag{13}$$

Вывод выражения для константы скорости химической реакции рассмотрим на примере бимолекулярной реакции

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \longrightarrow \mathrm{Z} \longrightarrow \mathrm{C} + \mathrm{D} + \ldots$$

где A и B — молекулы исходных веществ; Z — активированный комплекс; C, D и т. д. — молекулы конечных веществ.

Тогда, согласно основному постулату химической кинетики, скорость реакции

$$w = kc_{\mathrm{A}}c_{B} \tag{14}$$

Сравнивая выражения (13) и (14), получим для константы скорости выражение

$$k = \chi\frac{c^{\neq}}{c_{\mathrm{A}}c_{\mathrm{B}}}\left(\frac{kT}{2\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{1}{\delta} \tag{15}$$

Согласно первому положению — применимости статистики Максвелла — Больцмана к реагирующей системе — константа скорости элементарной реакции $\mathrm{A} + \mathrm{B} \to \mathrm{C} + \mathrm{D} + \ldots$, протекающей при отсутствии химического равновесия, мало отличается от константы скорости того же процесса, вычисляемой при предположении наличия химического равновесия как с конечными продуктами, так и с промежуточными, представляющими собой активированный комплекс. Поэтому выражение (15) можно записать в виде

$$k = \chi\frac{c^{\neq}_{\text{равн}}}{c_{\mathrm{A,\,равн}}c_{\mathrm{B,\,равн}}}\left(\frac{kT}{2\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{1}{\delta} \tag{16}$$

где индекс «равн» означает, что концентрации соответствуют состоянию химического равновесия.

Множитель, содержащий равновесные концентрации, можно заменить на константу химического равновесия исходных веществ с конфигурацией атомов, соответствующей активированному комплексу:

$$c^{\neq}_{\text{равн}}/c_{\mathrm{A,\,равн}}c_{\mathrm{B,\,равн}} = K \tag{17}$$

Как известно из статистической термодинамики, константу равновесия можно выразить через статистические суммы Q_i соответствующих веществ

$$K = \left(Q_{\mathrm{I}}^{\neq}/Q_{\mathrm{A}}Q_{\mathrm{B}}\right)\exp\left(-E_0/RT\right) \tag{18}$$

при этом энергия отсчитывается от нулевого уровня соответствующей молекулы или активированного комплекса, поэтому E_0 соответствует энергии активации при абсолютном нуле температуры.

Статистическая сумма активированного комплекса $Q_{\mathrm{I}}^{\neq}$ в отличие от статистической суммы стабильной молекулы содержит в виде множителя дополнительную степень свободы поступательного движения вдоль пути реакции $Q_{\text{пост(1)}}$. Для статистической суммы поступательного движения статистическая механика дает

$$Q_{\text{пост}} = (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}\,V/h^3 \tag{19}$$

Чтобы найти $Q_{пост}$ для одной степени свободы, надо извлечь из этого выражения кубический корень, причем $V^{1/3}$ для рассматриваемого случая соответствует интервалу пути раакции δ. Поэтому учитывая, что в выражение (18) входят статистические суммы, можно написать

$$Q_{пост\,(1)} = (2\pi\mu kT)^{\frac{1}{2}}\,\delta/h \tag{20}$$

$$Q_1^{\ddagger} = Q^{\ddagger}\left(2\pi\mu kT\right)^{\frac{1}{2}}\,\delta/h \tag{21}$$

Подставляя (21) в (18), получим

$$K = \frac{\delta}{h}(2\pi\mu kT)^{\frac{1}{2}}\,K^{\ddagger} \tag{22}$$

где

$$K^{\ddagger} = \left(Q^{\ddagger}/Q_A Q_B\right)\exp(-E_0/RT) \tag{23}$$

можно назвать константой равновесия между переходным и исходным состоянием. В действительности, как было сказано, такого равновесия нет. Несмотря на это, $K^{\ddagger}$ может быть рассчитана как обычная константа равновесия, только из статистической суммы для конфигурации атомов, отвечающей активированному состоянию (формально при расчете такую конфигурацию атомов можно рассматривать как молекулу), нужно исключить множитель, соответствующий движению вдоль реакционной координаты.

Подставляя выражение (22) в (15) и учитывая выражения (17) и (16), получим

$$k = \chi\frac{kT}{h}K^{\ddagger} = \chi\frac{kT}{h}\frac{Q^{\ddagger}}{Q_A Q_B}e^{-E_0/RT} \tag{24}$$

§ 3. Свободная энергия (энергия Гельмгольца) активации

Как известно из термодинамики, константа равновесия связана со свободной энергией процесса. Эту связь можно использовать и для величины $K^{\ddagger}$, вводя понятие свободной энергии активации, характеризующей изменение свободной энергии при переходе системы из исходного состояния в активное и учитывающей все степени свободы, кроме координаты реакции. Если вещества находятся в стандартном состоянии, то для процесса, протекающего при постоянном объеме

$$-\Delta F^{\ddagger} = RT\ln K^{\ddagger} \tag{25}$$

и так как

$$\Delta F^{\ddagger} = \Delta U^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger} \tag{26}$$

выражение (25) можно записать

$$K^{\ddagger} = \exp(\Delta S^{\ddagger}/R)\exp(-\Delta U/RT) \tag{27}$$

Подставляя это выражение в (24), получим

$$K = \chi\frac{kT}{h}\exp\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta U^{\ddagger}}{RT}\right) \tag{28}$$

Соответственно, если процесс протекает при постоянном давлении, надо пользоваться изобарным потенциалом (свободной энергией при постоянном давлении, энергией Гиббса). Аналогичные рассуждения приводят к выражению для константы скорости.

$$K = \chi\frac{kT}{h}\exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right) = \chi\frac{kT}{h}\exp\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}\right) \tag{29}$$

В этих выражениях $\Delta U^{\ddagger}$ и $\Delta H^{\ddagger}$ имеют физический смысл теплот активации, а $\Delta S^{\ddagger}$ — энтропии активации.

Выражения (27) и (28) формально похожи на выражение, полученное нами полуэмпирически в гл. III, но теперь стерический множитель приобретает вполне определенный смысл. Как будет показано ниже, $\Delta U^{\ddagger}$ и $\Delta H^{\ddagger}$ связаны с энергией активации, определяемой опытным путем, и, следовательно, множитель, содержащий энтропию активации $\Delta S^{\ddagger}$, соответствует стерическому множителю теории столкновений. Из уравнений (27)—(29) вытекает, что скорость реакции определяется не теплотой активации, а изменением свободной энергии при переходе системы в активное состояние. Если переход в соответствующее состояние сопровождается большим увеличением энтропии, то, несмотря на высокое значение энергии, реакция будет протекать с большой скоростью. Наоборот, процессы, сопровождающиеся уменьшением энтропии, несмотря на малую теплоту активации $\Delta H^{\ddagger}$, будут протекать медленно. Любой внешний фактор, уменьшающий свободную энергию активации, будет способствовать увеличению скорости химического процесса. Таким образом, название «стерический множитель», как видно, не соответствует физическому смыслу этой величины, и поэтому ее лучше называть «энтропийный множитель». Иногда ее называют «вероятностным фактором».

§ 4. Экспериментальная энергия активации

В выражения (28) и (29) входят не экспериментально определяемые энергии активации, а изменения внутренней энергии или теплосодержания при переходе исходных молекул в состояние активированного комплекса.

Для практических расчетов было бы более интересным ввести в эти выражения экспериментально определяемую энергию активации. Если в качестве независимых переменных выбрать давление и температуру, то удобным выражением для расчета скорости реакции будет выражение (24). Прологарифмировав выражение (24), находим:

$$\ln k_p = \ln\chi + \ln(k/h) + \ln T + \ln K_p^{\ddagger} \tag{30}$$

Дифференцируя это выражение по температуре и принимая во внимание уравнение Аррениуса, получим:

$$\frac{E_p}{RT^2} = \frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d\ln K_p^{\ddagger}}{dT}. \tag{31}$$

где E_p — экспериментальная энергия активации.

Принимая во внимание, что согласно уравнению изобары химической реакции

$$d \ln K_p^{\ne}/dT = \Delta H^{\ne}/RT^2 \qquad (32)$$

выражение (31) можно записать

$$\frac{E_p}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^{\ne}}{RT^2} \qquad (33)$$

откуда

$$E_p = RT + \Delta H^{\ne} \qquad (34)$$

Так как для идеальных газов $\Delta H^{\ne}$ не зависит от давления, эта величина в рассмотренных уравнениях не отнесена к стандартному состоянию. Для выбранного стандартного состояния выражение (29) приобретает вид

$$k_p = \chi \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H^{\ne}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_p^{\ne}}{R}\right) \qquad (35)$$

Подставляя значение $\Delta H^{\ne}$ из выражения (34) в (35), получим

$$k_p = \chi e \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_p^{\ne}}{R}\right) \qquad (36)$$

Если удельная скорость выражена в единицах концентрации, то, принимая во внимание, что

$$K_p^{\ne} = K_c^{\ne} (RT)^{x-1} \qquad (37)$$

(x — число молекул, входящих в активированный комплекс) получаем

$$k = k_p (RT)^{x-1} \qquad (38)$$

Для процесса, протекающего при постоянном объеме, аналогично выражению (31), получим

$$\frac{E_{\text{эксп}}}{RT^2} = \frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_c^{\ne}}{dT} \qquad (39)$$

откуда

$$E_{\text{эксп}} = RT + \Delta U^{\ne} = RT + \Delta H^{\ne} - p\Delta V^{\ne} \qquad (40)$$

где $\Delta V^{\ne}$ — изменение объема при переходе в активное состояние.

Для реакции, протекающей в газовой фазе, при условии, что газы идеальны

$$p\Delta V^{\ne} = (1 - x) RT \qquad (41)$$

Подставляя это выражение в (40), получим

$$E_{\text{эксп}} = E_p + (x - 1) RT \qquad (42)$$

Подставляя (38) и (42) в (36), будем иметь

$$k = \chi RT^{x-1} e^x \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{E_{\text{эксп}}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_p^{\ne}}{R}\right) \qquad (43)$$

В случае растворов стандартное состояние соответствует концентрации (или активности), равной единице, поэтому уравнение (29) надо записать в виде

$$k = \chi \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_c^{\ne}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{\ne}}{RT}\right) \qquad (44)$$

где указание на стандартное состояние $\Delta H^{\ne}$ опущено, так как принимается, что система идеальна. Поскольку в случае растворов ΔV практически равно нулю, легко видеть, что выражение (43) запишется в виде:

$$k_{\text{раств}} = \chi e^x \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{E_{\text{эксп}}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_c^{\ne}}{R}\right) \qquad (45)$$

§ 5. Взаимодействие двух атомов. Сравнение теории столкновений с теорией активированного комплекса

Рассмотрим расчет скорости реакции взаимодействия двух атомов по теории переходного состояния. Пусть массы атомов будут m_A и m_B, а их эффективные радиусы — r_A и r_B. Активированный комплекс в этом случае будет аналогичен двухатомной молекуле AB. Суммы состояний для атомов, обладающих только тремя поступательными степенями свободы, равны

$$Q_A = \frac{(2\pi m_A kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \quad \text{и} \quad Q_B = \frac{(2\pi m_B kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \qquad (46)$$

Активированный комплекс обладает тремя поступательными (учет одной из которых, соответствующей перемещению комплекса по координате реакции, привел к появлению множителя kT/h) и двумя вращательными степенями свободы. Его сумма состояний равна

$$Q_{AB^{\ne}} = Q_{AB^{\ne}_{\text{пост}}} \cdot Q_{AB^{\ne}_{\text{вращ}}} = \frac{[2\pi (m_A + m_B) kT]^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \qquad (47)$$

Момент инерции активированного комплекса

$$I = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} (r_A + r_B)^2 \qquad (48)$$

где $r_A + r_B$ — диаметр активированного комплекса.

Подставляя (48) в (47), находим

$$Q_{AB^{\ne}} = \frac{[2\pi (m_A + m_B) kT]^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 m_A m_B kT}{h^2 (m_A + m_B)} (r_A + r_B)^2 \qquad (49)$$

Зная статистические суммы, можно рассчитать константу скорости реакции. Подставляя выражение (23) в (24), найдем

$$k = \chi \frac{kT}{h} \frac{Q^{\ne}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \tag{50}$$

Для простоты положим, что $\chi = 1$ и $E_0 = 0$, тогда, подставляя в выражение (50) значения статистических сумм (46) и (49), получим, что число сталкивающихся (реагирующих) молекул в единицу времени в единице объема равно

$$k = (r_A + r_B)^2 \left(8\pi kT \frac{m_A + m_B}{m_A m_B}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{51}$$

Согласно теории столкновений число сталкивающихся молекул в единицу времени в единице объема при условии $n_A = n_B = 1$ равно

$$z_{AB} = d_{AB}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu_{AB}}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{52}$$

Принимая во внимание, что

$$d_{AB} = (r_A + r_B) \quad \text{и} \quad \frac{1}{\mu_{AB}} = \frac{m_A + m_B}{m_A m_B}$$

получаем выражение

$$z_{AB} = (r_A + r_B)^2 \left(8\pi kT \frac{m_A + m_B}{m_A m_B}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{53}$$

которое совпадает с выражением, полученным по теории активированного комплекса (51). Таким образом, для взаимодействия двух атомов теория столкновений приводит к одинаковому результату с теорией активированного комплекса.

Рассмотрим, совпадут ли результаты расчетов скоростей реакции методом теории столкновений с результатами теории переходного состояния в случае, если реагируют не атомы, а молекулы.

Для решения этого вопроса упростим задачу, приняв, что для каждого вида энергии сложной молекулы сумма состояний складывается из одинаковых множителей, по одному на каждую степень свободы. Обозначив через $q_{пост}$, $q_{вращ}$ и $q_{кол}$ соответственно поступательную, вращательную и колебательную суммы состояний на одну степень свободы, для полной суммы состояний получим

$$Q = q_{пост}^{t} q_{вращ}^{r} q_{кол}^{v} \tag{54}$$

где t, r и v — соответствующие числа степеней свободы.

Для только что разобранного случая реакци[illegible] атомами суммы состояний находящихся в равновесии частиц равны

$$Q_A = q_{пост}^3, \quad Q_B = q_{пост}^3, \quad Q_{AB\ne} = q_{пост}^3 q_{вращ}^2 \tag{55}$$

и предэкспоненциальный член в уравнении (50) для константы скорости реакции выразится соотношением

$$\frac{kT}{h} \frac{Q_{AB\ne}}{Q_A Q_B} = \frac{kT}{h} \frac{q_{вращ}^2}{q_{пост}^3} \tag{56}$$

Но, как было показано, это выражение дает число столкновений атомов А с В в единицу времени в единице объема при условии, что $n_A = n_B = 1$, т. е.

$$z = (kT/h)\, q_{вращ}^2 / q_{пост}^3 \tag{57}$$

Для нелинейных многоатомных молекул А и В, состоящих из n_A и n_B атомов, суммы состояний имеют вид

$$Q_A = q_{пост}^3 q_{вращ}^3 q_{кол}^{3n_A - 6} \quad \text{и} \quad Q_B = q_{пост}^3 q_{вращ}^3 q_{кол}^{3n_B - 6} \tag{58}$$

а для активированного комплекса, имеющего на одну колебательную степень свободы меньше по сравнению с молекулой, состоящей из такого же количества атомов

$$Q_{AB\ne} = q_{пост}^3 q_{вращ}^3 q_{кол}^{3(n_A + n_B) - 7} \tag{59}$$

Тогда предэкспоненциальный член в (50) равен

$$\frac{kT}{h} \frac{Q_{AB\ne}}{Q_A Q_B} = \frac{kT}{h} \frac{q_{кол}^5}{q_{пост}^3 q_{вращ}^3} \tag{60}$$

или, принимая во внимание выражение (57) имеем

$$\frac{kT}{h} \frac{Q_{AB\ne}}{Q_A Q_B} = z \left(\frac{q_{кол}}{q_{вращ}}\right)^5 \tag{61}$$

Таким образом, для взаимодействия двух нелинейных многоатомных молекул (для других типов превращений получаются несколько отличные выражения) теория активированного комплекса дает значение константы скорости, отличающейся на множитель $(q_{кол}/q_{вращ})^5$, от значения константы скорости, даваемого теорией столкновений — уравнение (53). Поэтому ранее введенный стерический множитель, согласно рассматриваемой теории, оказывается равным

$$P \approx (q_{кол}/q_{вращ})^5 \tag{62}$$

Поскольку сумма состояний для колебательной энергии близка к единице, а порядок вращательной суммы состояний лежит в пределах от 10 до 10^2, крайние значения стерического фактора, согласно этому приближенному соотношению, образуют интервал 10^{-5}—10^{-10}. Этот множитель, поскольку он связан с энтропией, иногда называют «вероятностным фактором».

§ 6. Неадиабатические процессы. Трансмиссионный коэффициент

Как было показано, в случае адиабатических процессов коэффициент прохождения (трансмиссионный коэффициент) $\chi = 1$. Элементарные процессы, сопровождающиеся электронными переходами,

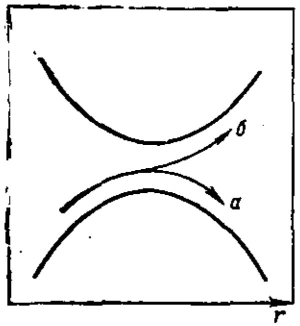


Рис. 38. Адиабатический (*а*) и неадиабатический (*б*) ход процесса в области наибольшего сближения двух потенциальных кривых.

являются неадиабатическими. Электронный переход соответствует переходу системы при достижении вершины барьера с одной потенциальной поверхности на другую (рис. 38; r — межатомное расстояние).

При неадиабатических процессах достижение вершины потенциального барьера еще не означает безусловного перехода к конечным продуктам и существует конечная вероятность перехода системы с нижней потенциальной поверхности на верхнюю. Таким образом, для неадиабатических процессов трансмиссионный коэффициент χ заведомо меньше единицы. Как правило, неадиабатическое течение процесса имеет место, если реакция приводит к изменению суммарного электронного спина или к какому-нибудь другому запрещенному переходу. Трансмиссионный коэффициент для неадиабатических процессов чаще всего оказывается порядка 10^{-5}. Приближенные расчеты показывают, что неадиабатические реакции встречаются довольно редко.

Таким образом, теория активированного комплекса в том случае, когда известна конфигурация реагирующих молекул в переходном состоянии, позволяет рассчитать предэкспоненциальный множитель. Но в большинстве случаев, к сожалению, строение активированного комплекса и его свойства бывают неизвестными.

Структура соединения, представляющего переходное состояние, согласно постулату Хеммонда для сильно экзотермических реакций близка к строению исходных молекул, а для сильно эндотермических реакций близка к структуре конечных продуктов. Этот постулат лучше выполняется для мономолекулярных реакций. Для бимолекулярных реакций он выполняется плохо, так как изменение энергии Гиббса в этом случае обусловлено в основном уменьшением энтропии, а не энтальпии реакции перехода системы в конечное состояние.

Иногда теорию активированного комплекса называют *теорией абсолютных скоростей реакций*. Но такое название неправильно, так как для расчета абсолютных скоростей химических реакций надо иметь возможность рассчитать не только предэкспоненциальные множители, но и энергии активации. Теоретический расчет энергий активации можно осуществить лишь методами квантовой механики. Однако последние пока малопригодны для получения количественных результатов.

Несмотря на указанные недостатки, теория переходного состояния позволяет получать качественные результаты, интересные для понимания протекания химических процессов. Применение этой теории для выяснения характера протекания некоторых химических процессов будет рассмотрено в последующих главах.

ГЛАВА V

МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

§ 1. Мономолекулярные реакции в газовой фазе

В настоящее время известно большое число гомогенных газовых реакций, удовлетворяющих кинетическим уравнениям первого порядка.

Кроме указанных в гл. I реакций разложения азометана, пентаоксида азота, диметилового эфира к ним относится разложение тетраалкилов элементов IV группы Периодической системы, например, тетраметилолова

$$Sn(CH_3)_4 \longrightarrow Sn + 4 \cdot CH_3$$

разложение некоторых алифатических галогенпроизводных, например, 2-хлорпропана

$$CH_3CHClCH_3 \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + HCl$$

цис-транс-превращения производных этилена, например, малеиновой кислоты

$$\begin{matrix} HC{-}COOH \\ \| \\ HC{-}COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HOOC{-}CH \\ \| \\ HC{-}COOH \end{matrix}$$

термическое превращение различных органических молекул, например, этилбензола

$$2C_6H_5CH_2CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5 + C_2H_6$$

термический распад диазосоединений, например, диазопропана

$$C_3H_7N{=}NC_3H_7 \longrightarrow N_2 + C_6H_{14}$$

распад альдегидов, например, пропилового

$$C_2H_5CHO \longrightarrow C_2H_6 + CO$$

и некоторые другие реакции. Мономолекулярный распад претерпевают, как правило, сложные молекулы, состоящие из большого числа атомов; энергии активации большинства реакций относительно высоки (табл. 14).

При низких давлениях для большинства мономолекулярных реакций наблюдается интересное явление перехода реакции в реакцию второго порядка. Так, для термического разложения изопропилхлорида при давлениях выше 0,53 кПа константа скорости первого порядка не зависит от начального давления и сохраняет постоянное значение. Однако, как видно из рис. 39, *а*, при давлениях ниже 0,53 кПа значение константы скорости систематически уменьшается и процесс явно перестает удовлетворять кинетическому уравнению первого порядка. Интересно, что добавление

Таблица 14. Данные о кинетике некоторых мономолекулярных реакций

Разлагающееся вещество	Интервал температур, К	Интервал давления *p*, кПа	Давление перехода во второй порядок, кПа	Константа скорости *, $с^{-1}$	Энтропия активации **, Дж/(моль·К)
N_2O_5	273—338	$2,6 \cdot 10^{-5}$—9,3	0,008	$4,5 \cdot 10^{13}\exp(-102,5/RT)$	8,16 (300)
$CH_3N{=}NCH_3$	551—603	$3,5 \cdot 10^{-3}$—9,3	5,3	$1,1 \cdot 10^{16}\exp(-209,2/RT)$	45,61 (600)
$CH_3N{=}NC_3H_7$	523—605	$7,7 \cdot 10^{-4}$—7,3	3,3	$2,8 \cdot 10^{15}\exp(-192,5/RT)$	17,57 (600)
$C_3H_7N{=}NC_3H_7$	523—563	$3,3 \cdot 10^{-3}$—0,6	0,03	$5,6 \cdot 10^{13}\exp(-167,4/RT)$	4,90 (550)
CH_3OCH_3	695—825	0,4—53,3	46,7	$1,9 \cdot 10^{13}\exp(-239,3/RT)$	6,07 (700)
$CH_3OC_2H_5$	559—773	0,3—7,2	—	$1,2 \cdot 10^{12}\exp(-192,5/RT)$	29,12 (700)
$C_2H_5OC_2H_5$	699—861	0,3—26,7	20	$3,1 \cdot 10^{11}\exp(-216,7/RT)$	40,33 (700)
$Si(CH_3)_4$	733—933	0,6—77,9	1,3	$1,6 \cdot 10^{15}\exp(-329,7/RT)$	31,13 (750)
$Ge(CH_3)_4$	629—715	0,2—62,0	1,1	$1,9 \cdot 10^{14}\exp(-213,4/RT)$	13,15 (700)
$Sn(CH_3)_4$	713—766	0,01—22,7	10,7	$8,1 \cdot 10^{21}\exp(-243,1/RT)$	162,42 (750)
C_2H_5Cl	723—773	0,07—29,3	1,1	$3,9 \cdot 10^{14}\exp(-343,1/RT)$	19,04 (700)
CH_3CHCl_2	685—722	0,07—9,3	2,7	$4,5 \cdot 10^{11}\exp(-254,4/RT)$	37,00 (700)
$CH_3CHClCH_3$	673—683	0,01—1,3	0,5	$2,5 \cdot 10^{13}\exp(-211,3/RT)$	3,22 (650)
$CH_3CCl_2CH_3$	603—690	1,1—6,7	—	$7,9 \cdot 10^{11}\exp(-183,7/RT)$	13,92 (650)
$CH_3CH_2CHCl_2$	603—700	2,3—8,1	—	$5,8 \cdot 10^{12}\exp(-214,2/RT)$	15,39 (650)
$C_2H_5NH_2$	773—813	0,7—8,0	6,7	$2,9 \cdot 10^{9}\exp(-177,0/RT)$	80,96 (750)
C_2H_5CHO	723—873	0,3—5,3	10,7	$1,4 \cdot 10^{12}\exp(-224,7/RT)$	28,53 (750)
$\underset{\diagdown O \diagup}{H_2C - CH_2}$	651—788	0,3—4,7	38,0	$8,4 \cdot 10^{12}\exp(-213,0/RT)$	13,43 (750)
N_2O	833—940	1,1—1067	—	$4,0 \cdot 10^{9}\exp(-216,7/RT)$	76,80 (850)
CH_3NO_2	693—753	—	—	$2,7 \cdot 10^{13}\exp(-209,2/RT)$	3,18 (700)

* Энергия активации и газовая постоянная *R* выражены в кДж/моль ($R = 8,31 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль).
** В скобках — температура в К.

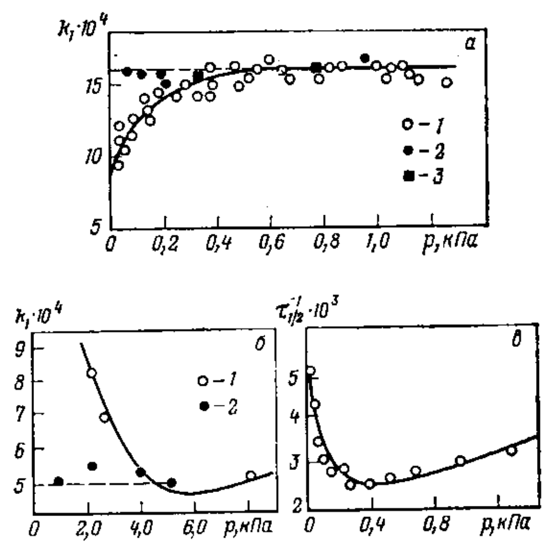


Рис. 39. Влияние добавок постороннего газа на константу скорости мономолекулярной реакции:

а — распад изопропилхлорида (по данным Хоулетта): *1* — C_3H_7Cl; *2* — C_3H_7Cl в присутствии HCl (0,4 кПа); *3* — C_3H_7Cl в присутствии HCl (2,66 кПа);
б — распад 1,1-дихлорпропана (по данным Хоулетта): *1* — $CH_3CH_2CHCl_2$; *2* — $CH_3CH_2CHCl_2$ в присутствии *изо*-C_4H_8 (1,33 кПа);
в — распад ацетальдегида в присутствии NO при 822 К (по данным Гиншельвуда).

паров хлористого водорода при давлениях изопропилхлорида, больших 0,53 кПа, не оказывает никакого влияния на кинетику; при давлениях изопропилхлорида, меньших 0,53 кПа, процесс вновь возвращается к первому порядку. Такой характер действия добавок типичен. Аналогичное влияние на кинетику оказывает добавление водорода при распаде алифатических эфиров, влажного азота при распаде нитрометана и т. д. Следует отметить, что добавки многих газов вообще не оказывают воздействия на ход мономолекулярного процесса, например N_2, He, CO, CO_2 при распаде эфиров; NO при распаде тетраалкилов элементов IV группы.

Иногда при низких давлениях наблюдается резкий рост константы реакции (рис. 39, *б*, *в*). Это объясняется появлением при низких давлениях значительного количества свободных радикалов. Например, при распаде ацетальдегида получаются радикалы $\cdot CH_3$ и $\cdot CHO$:

$$CH_3CHO \longrightarrow \cdot CH_3 + \cdot CHO$$

способные вступать во взаимодействие с исходным веществом по цепному механизму. Цепной процесс может быть подавлен добавкой газов, взаимодействующих с радикалами. Таково действие пропилена при распаде 1,2-дихлорэтана, изобутилена при распаде 1,1-дихлорпропана (рис. 39, *б*). Особенно характерно действие NO, молекула которого обладает одним неспаренным электроном.

При столкновении со свободным радикалом NO легко к нему присоединяется, обрывая цепь, и значение константы скорости становится соответствующим истинному мономолекулярному распаду (рис. 39, *в*). На оси ординат $\tau_{1/2}$ — время полураспада).

§ 2. Ранние теории мономолекулярных реакций

Скорость реакции первого порядка прямо пропорциональна давлению (или концентрации) в первой степени. Между тем, согласно ранее рассмотренным механизмам, активация молекул достигается путем столкновения, число же столкновений прямо пропорционально квадрату давления (или концентрации). Таким образом, на первый взгляд кажется, что столкновения не являются причиной мономолекулярного процесса. Отсюда понятно, что первые попытки дать теоретическое истолкование мономолекулярных реакций основывались на поисках причин активации молекул, не зависящих от столкновений.

Первой такой попыткой была гипотеза Перрена (1918 г.), согласно которой активация при мономолекулярных реакциях происходит за счет поглощения инфракрасной радиации. Эта гипотеза не выдержала опытной проверки, так как оказалось, что облучение реагирующей системы потоком квантов с частотой, соответствующей энергии активации ($\nu = E/hN$), не изменяет скорости процесса.

В 1924 г. Христиансен и Крамерс пытались объяснить активацию в мономолекулярном процессе столкновением исходных молекул с богатыми энергией продуктами реакции. Однако и это объяснение противоречило опыту, поскольку, во-первых, существуют эндотермические мономолекулярные реакции (например, распад N_2O_5) и, во-вторых, как выше было показано, многие посторонние газы не оказывают воздействия на ход процесса, между тем, дезактивируя продукты реакции, они должны были бы систематически снижать скорость реакции.

§ 3. Истолкование мономолекулярных реакций на основании теории столкновений

В 1922 г. Линдеман дал схему, позволяющую понять механизм мономолекулярных реакций, исходя из представлений о столкновении молекул. Для того чтобы произошел мономолекулярный процесс распада молекулы A, ей необходимо обладать достаточной колебательной энергией для разрыва связей. Эту энергию молекула может накопить путем соударений, т. е. процесс активации молекулы можно записать в виде

$$A + A \xrightarrow{k_1} A^* + A$$

где A^* — возбужденная молекула.

Наряду с процессом активации в результате столкновений происходит и дезактивация

$$A^* + A \xrightarrow{k_2} A + A$$

Оба эти процесса поддерживают равновесную концентрацию активных молекул $[A^*]$, соответствующую распределению Максвелла — Больцмана. В отсутствие химической реакции доля активных молекул не зависит от давления (концентрации), а число их прямо пропорционально давлению (концентрации), поскольку с изменением давления пропорционально изменяются и скорости активации, и скорость дезактивации. При наличии химической реакции убыль концентрации активных частиц происходит и в результате процесса их распада

$$A^* \xrightarrow{k_3} \text{Продукты реакции}$$

При установившемся процессе постоянство концентрации активных молекул определяется условием:

скорость активации = скорость дезактивации + скорость реакции, т. е.

$$k_1 [A]^2 = k_2 [A] [A^*] + k_3 [A^*] \quad (1)$$

откуда

$$[A^*] = \frac{k_1 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} \quad (2)$$

а скорость реакции

$$-\frac{\partial [A]}{\partial t} = k_3 [A^*] = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} \quad (3)$$

Активные молекулы A^* имеют определенное время жизни τ_{A^*}, связанное с вероятностью превращения A^* в конечные продукты. В зависимости от соотношения τ_{A^*} и времени между столкновениями $\tau_{ст}$ уравнение (3) может быть представлено в двух предельных формах.

При высоких давлениях столкновения настолько часты ($\tau_{ст} \ll \ll \tau_{A^*}$), что почти все молекулы A^* дезактивируются, не успевая прореагировать, т. е. $k_2 [A] \ll k_3$, и

$$-\frac{\partial [A]}{\partial t} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A] = k_\infty [A] \quad (4)$$

таким образом, реакция является процессом первого порядка.

С понижением давления время между столкновениями возрастает и может превысить время жизни активной молекулы ($\tau_{ст} \gg \gg \tau_{A^*}$). Тогда большая часть молекул, не успевая дезактивироваться, претерпевает превращение, т. е. $k_3 \gg k_2 [A]$ и

$$-\partial A / \partial t = k_1 [A]^2 \quad (5)$$

что соответствует процессу второго порядка.

Таким образом, схема Линдемана позволяет объяснить как механизм активации, так и причины перехода мономолекулярных реакций при низких давлениях в реакции второго порядка.

Скорость $-d[A]/dt$ мономолекулярной реакции, согласно основному постулату химической кинетики, можно записать в виде:

$$-\partial [A] / \partial t = k [A] \quad (6)$$

где k — константа скорости, определяемая из опыта.

Сравнивая выражения (6) и (3), находим

$$k = \frac{k_1 k_3 [A]}{k_2 [A] + k_3} \quad (7)$$

или

$$\frac{1}{k} = \frac{k_2}{k_1 k_3} + \frac{1}{k_1 [A]} \quad (8)$$

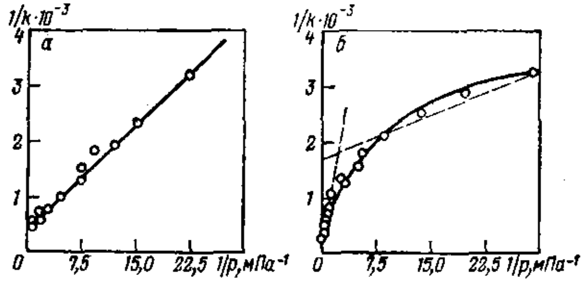


Рис. 40. Зависимость константы скорости мономолекулярной реакции от начального давления:

а — разложение диннтроксида (по данным Фольмера), 938 К, $k^{-1}=522+8{,}76\cdot10^6p^{-1}$, $k_\infty=1{,}92\cdot10^{-3}$ с$^{-1}$; б — распад диазометана (по данным Рамспергера), 603 К, $k^{-1}=1750+3{,}75\cdot10^2p^{-1}$, $k_\infty=5{,}72\cdot10^{-4}$ с$^{-1}$.

Заменяя [A] через $p_A=[A]RT$ и $k_2/k_1k_3=1/k_\infty$, получаем

$$\frac{1}{k}=\frac{1}{k_\infty}+\frac{\text{const}}{p_A} \qquad (9)$$

где, как легко видеть, const $=RT/k_1$.

Таким образом, в координатах k^{-1}—p_A должна получиться линейная зависимость, позволяющая вычислить предельную константу при больших (формально при $p\to\infty$) давлениях. Есть экспериментальные примеры выполнения этой зависимости (рис. 40, а), но значительно чаще линейная зависимость искажается и точное вычисление k_∞ затруднительно (рис. 40, б) *.

Если исходить из схемы Линдемана, то между мономолекулярными и бимолекулярными реакциями нет принципиальной разницы. В зависимости от условий (температуры, давления) и свойств реагирующей системы (времени жизни активного состояния) любой процесс, активируемый двойными столкновениями, может идти как по первому, так и по второму порядку. При этом скорость мономолекулярной реакции не может превышать скорости активации, т. е. бимолекулярного процесса. Таким образом, приняв тот или иной вид для функции распределения $f(E)$, например распределение Максвелла — Больцмана для системы с двумя степенями свободы, казалось бы можно вычислить предельно возможную скорость мономолекулярной реакции: **

$$w_{\text{пред}}=4d^2n^2(\pi RT/M)^{1/2}N_A e^{-E/RT} \qquad (10)$$

* Приведенная на рис. 40, б линейная экстраполяция из области малых давлений, строго говоря, неверна, хотя и используется нередко в оригинальной литературе. Дело в том, что нельзя пользоваться значением константы при малых давлениях, так как в этой области мономолекулярный характер процесса наиболее искажен. Экстраполяцию можно проводить только в области высоких давлений, как это показано на рисунке точками.

** Уравнение (10) дает число активных двойных столкновений, выраженное в моль/см³ (см. гл. III).

Рассмотрим для этого разложение этилхлорида при 13 332 Па (100 мм рт. ст.) и 750 К. В 1 см³ при этих условиях содержится

$$\frac{100\cdot0{,}001}{760\cdot0{,}821\cdot750}=2{,}14\cdot10^{-6}\ \text{моль}\ C_2H_5Cl$$

Из данных табл. 14 получаем:

$$w=3{,}9\cdot10^{14}\cdot2{,}14\cdot10^{-6}\exp(-254\,400/8{,}314\cdot750)=$$
$$=3{,}9\cdot10^{14}\cdot2{,}14\cdot10^{-6}\cdot1{,}9\cdot10^{-18}=1{,}59\cdot10^{-9}\ \text{моль}/(\text{с}\cdot\text{см}^3)$$

Между тем предельная скорость не должна превышать

$$w_{\text{пред}}=4\,(5{,}2\cdot10^{-8})^2\cdot\left(\frac{3{,}14\cdot8{,}314\cdot10^7\cdot750}{64{,}5}\right)^{1/2}\cdot6{,}02\cdot10^{23}\times$$
$$\times(2{,}14\cdot10^{-6})^2\cdot1{,}9\cdot10^{-18}=3{,}13\cdot10^{-15}\ \text{моль}/(\text{с}\cdot\text{см}^3)$$

Таким образом, опытная скорость в $1{,}59\cdot10^{-9}/3{,}13\cdot10^{-15}=5{,}09\times10^5$ раз превышает предельную вычисленную. Аналогичные результаты получаются и для других мономолекулярных реакций.

§ 4. Энергия активации мономолекулярной реакции

Если считать, что мономолекулярная реакция протекает настолько медленно, что распределение Максвелла — Больцмана не нарушается, то число молекул, энергия которых равна ε_i, определится выражением

$$n_i=\frac{n}{Q}g_i\exp(-\varepsilon_i/kT)$$

где n_i — число молекул, энергия которых равна или более ε_i; n — общее число молекул; Q — статистическая сумма; g_i — статистический вес данного состояния.

Статистическая сумма равна

$$Q=\sum_i g_i\exp(-\varepsilon_i/kT)$$

В рассматриваемом случае энергия ε_i как соответствующая колебательной энергии молекулы квантована.

Если бы молекулы в каждом активированном состоянии реагировали со скоростью $k(\varepsilon_i)$, то суммарная скорость реакции, обусловленная всеми активированными молекулами, была бы равна

$$-dn_A/dt=\sum_i k_{\varepsilon_i}n_i \qquad (11)$$

Подставляя в выражение (11) значение n_i, получим

$$-\frac{dn_A}{dt}=n_A\frac{\sum_i k_{\varepsilon_i}g_i\exp(-\varepsilon_i/kT)}{\sum_i g_i\exp(-\varepsilon_i/kT)} \qquad (12)$$

откуда константа скорости мономолекулярной реакции

$$k = -\frac{1}{n_A}\frac{dn_A}{dt} = \frac{\sum_i k_{\varepsilon_i} g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)}{\sum_j g_j \exp(-\varepsilon_j/kT)} \quad (13)$$

Логарифмируя выражение (13), получаем

$$\ln k = \ln \sum_i k_{\varepsilon_i} g_i \exp(-\varepsilon_i/kT) - \ln \sum_j g_j \exp(-\varepsilon_j/kT) \quad (14)$$

откуда

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\sum_i \left(\frac{\varepsilon_i}{kT^2}\right) k_{\varepsilon_i} g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)}{\sum_i k_{\varepsilon_i} g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)} - \frac{\sum_j \left(\frac{\varepsilon_j}{kT^2}\right) g_j \exp(-\varepsilon_j/kT)}{\sum_j g_j \exp(-\varepsilon_j/kT)} \quad (15)$$

Легко видеть, что первое слагаемое есть средняя энергия активных молекул $\varepsilon_{акт}$, деленная на kT^2, а второе слагаемое — аналогичная величина для всех молекул. Поэтому выражение (15) можно записать в следующем виде:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\bar{\varepsilon}_{акт} - \bar{\varepsilon}}{kT} = \frac{\bar{E}_{акт} - \bar{E}}{RT^2} \quad (16)$$

По внешнему виду это уравнение похоже на уравнение Аррениуса. Следовательно, и для квантованных систем справедливо уравнение Аррениуса. Из выражения (16) видно, что энергия активации мономолекулярной реакции равна разности средней энергии активных молекул и средней энергии всех молекул.

§ 5. Теории Гиншельвуда, Касселя, Слетера

Гиншельвуд первым обратил внимание на необходимость учета внутренних степеней свободы молекулы, претерпевающей мономолекулярный распад. В его теории и еще более отчетливо во всех последующих теориях учитываются колебательные составляющие внутренней энергии молекулы: молекула рассматривается как совокупность s осцилляторов.

Теория Гиншельвуда основана на двух положениях.

1. Молекула становится способной к мономолекулярному распаду только в том случае, если на всех колебательных степенях свободы молекулы сосредоточится некоторая критическая энергия ε_a. Существенно, что не делается какого-либо предпочтения для сосредоточения определенной доли энергии на некоторой избранной степени свободы.
2. Достижение суммарной энергии ε_a является необходимым и достаточным условием для активации. Различия в реакционной способности молекул, обладающих любым избытком энергии по сравнению с ε_a вплоть до ∞, не рассматриваются.

Можно показать, что число активных молекул, даваемое теорией Гиншельвуда, равно

$$n_{A^*} = \frac{n_A}{(s-1)!}(E/RT)^{s-1} e^{-E/RT} \quad (17)$$

где s — число колебательных степеней свободы.

Все активированные молекулы (по Гиншельвуду) обезличены, поэтому константа скорости реакции k_{ε_i}, независимо от значения ε_i, равна некоторой постоянной величине λ.

Скорость реакции при больших давлениях равна

$$-\frac{dn_A}{dt} = \lambda n_{A^*} = \frac{\lambda n_A}{(s-1)!}(E/RT)^{s-1} e^{-E/RT} \quad (18)$$

Уравнение (18) отличается от выражения, даваемого теорией столкновений, на множитель $(E/RT)^{s-1}/(s-1)!$

Теория Гиншельвуда дает хорошее согласие с опытными значениями скоростей реакции для ограниченного набора колебательных степеней свободы, но полный учет колебательных степеней свободы, например, в реакции термического распада этилхлорида, рассмотренной нами ранее, приводит к неправдоподобно большому теоретическому значению скорости. Объясняется это тем, что, вероятно, не все степени свободы принимают участие в активации молекулы, ибо разрыв обычно происходит по небольшому числу связей — чаще всего одной. При этом, если отвлечься от произвола в выборе числа степеней свободы, участвующих в активации, при проверке соответствия теории и опыта возникает серьезное противоречие. Если только немногие степени свободы участвуют в активации, то должна быть учтена вероятность сосредоточения энергии на этих степенях свободы. Эта вероятность в случае разрыва одной связи имеет значение порядка 10^{-4}—10^{-5}. Ее учет свел бы на нет согласие теории Гиншельвуда с опытом.

Дальнейшее развитие теории мономолекулярных реакций шло по линии уточнения понятия активированной молекулы. Очевидно, молекула, обладающая энергией, равной или большей ε_a, не всегда способна к мономолекулярному превращению. Активны только те молекулы, у которых избыток энергии концентрируется на определенных связях. Этот факт учитывается в теориях Касселя (1932 г.) и Слетера (1939 г.).

В теории Касселя молекула рассматривается как совокупность s гармонических осцилляторов, обладающих одинаковой постоянной частотой колебания ν и, следовательно воспринимающих и отдающих энергию, кратную энергии кванта $h\nu$. Число гармонических осцилляторов принимается равным числу колебательных степеней свободы. Для нелинейной N-атомной молекулы

$$s = 3N - 6 \quad (19)$$

Активной молекулой будет такая, у которой на одном определенном осцилляторе сосредоточено число квантов, равное m.

Для определения числа активных молекул необходимо найти вероятность сосредоточения m квантов на одном из s осцилляторов при условии, что молекула в целом обладает i квантами энергии.

Иными словами, необходимо найти вероятность такого распределения, когда энергией $\varepsilon = \varepsilon_m = mh\nu$ обладает один осциллятор, а энергией $\varepsilon = (i - m)h\nu$ все остальные $s - 1$ осцилляторов.

Теория Касселя, по этой логике, дает для константы скорости мономолекулярной реакции выражение:

$$k_\infty = A \exp(-E_m/RT) \tag{20}$$

Таким образом, процесс идет с энергией активации

$$E_m = N\varepsilon_m = N_m h\nu$$

Однако этот результат справедлив только в том случае, когда скорость реакции прямо пропорциональна концентрации в первой степени, т. е. если реакция протекает при больших давлениях.

При малых давлениях теория дает иное значение энергии активации

$$E_{акт} = E_m - (s - 1)RT \tag{21}$$

Уменьшение энергии активации с уменьшением давления позволяет понять, почему опытные данные редко согласуются с даваемой теорией Гиншельвуда линейной зависимостью $k^{-1} - f(p_A^{-1})$. Уменьшение энергии активации приводит к увеличению значения k при уменьшении давления, что не согласуется с зависимостью, даваемой уравнением (9).

В качественном отношении теория Касселя является значительным шагом вперед по сравнению с теорией Гиншельвуда. Однако в ней теоретически не определен множитель A в основном уравнении (20). Как и в теории Гиншельвуда, совпадение результатов теории и опыта происходит только при подборе числа колебательных степеней свободы s, что не может не вызвать определенной неудовлетворенности при обосновании применимости теоретических соотношений к эксперименту.

В теории Слетера молекула рассматривается как механическая система, состоящая из N атомов, каждый из которых совершает гармонические колебания. Взаимодействие молекул осуществляется только при столкновении. В промежутки времени между столкновениями каждый атом сохраняет имеющийся у него запас колебательной энергии, перераспределение которой возможно только в момент столкновения. Активной молекулой, по Слетеру, является только та, у которой на одной или нескольких координатах сосредотачивается энергия, равная или большая некоторого критического значения ε_a. При этом в молекуле в целом сосредоточивается энергия

$$E_{акт} = N \sum_i \varepsilon_i \tag{22}$$

где суммирование проведено по всем колебательным координатам молекулы.

Условие (22) является необходимым, но недостаточным. Кроме этого условия необходимо, чтобы произошло сосредоточение энергии, равной или большей ε_a на определенной связи.

Исходя из этих предположений, Слетер получил формулу для константы скорости при высоких давлениях (точнее, для предельной константы при бесконечно больших давлениях)

$$k_\infty = \bar{\nu} \exp(-E_{акт}/RT) \tag{23}$$

где

$$\bar{\nu} = \left(\sum_{i=1}^{3N-6} \nu_i^2 / 3N - 6 \right)^{1/2} \tag{24}$$

(ν_i — частоты нормальных колебаний молекулы). Сравнивая (23) с (20), можно увидеть, что теория Слетера дает истолкование неопределенного в теории Касселя множителя A и открывает возможность его расчета по экспериментальным данным (частотам колебаний атомов в молекуле).

В предельном случае малых давлений теория Слетера также дает переход к бимолекулярному закону и, подобно теории Касселя, объясняет эффект уменьшения энергии активации с уменьшением давления. Для некоторых реакций рассматриваемая теория приводит к удовлетворительному согласию теории с экспериментом.

§ 6. Мономолекулярные реакции в теории активированного комплекса

Активированный комплекс при мономолекулярном превращении по своим свойствам близок к исходной молекуле, однако его колебательные суммы значительно отличаются от $Q_{кол}$ исходных молекул. В меньшей мере отличаются $Q_{вращ}$, так как слегка изменяются межатомные расстояния. Поступательные же суммы состояний (поскольку массы основного и активного состояний равны) будут равны и сократятся в уравнении для константы скорости. Без существенной ошибки можно полагать, что факторы симметрии δ будут одинаковыми в основном и переходном состояниях. Подставляя значение статистических сумм в уравнение, определяющее константу скорости, и сократив равные множители в числителе и знаменателе, получим основное уравнение теории активированного комплекса для мономолекулярных реакций:

$$k = \chi \frac{kT}{h} \frac{Q_A^{\ddagger}}{Q_A} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) =$$

$$= \chi \frac{kT}{h} \left(\frac{I_x^{\ddagger} I_y^{\ddagger} I_z^{\ddagger}}{I_x I_y I_z} \right)^{1/2} \frac{\prod_{i=1}^{i=3N-6} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)\right]}{\prod_{i=1}^{i=3N-7} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i^{\ddagger}}{kT}\right)\right]} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \tag{25}$$

где I_x, I_y, I_z и $I_x^{\ne}$, $I_y^{\ne}$, $I_z^{\ne}$ — главные моменты инерции молекулы в основном и переходном состояниях: ν_i и $\nu_i^{\ne}$ — частоты колебания в основном и переходном состояниях.

Поскольку в активированном комплексе отсутствует одна колебательная степень свободы, один из множителей в колебательной сумме состояний, соответствующий частоте колебания вдоль разрываемой связи, исчезает.

Упростим уравнение (25), положив $(I_xI_yI_z)^{1/2} \approx (I_x^{\ne} I_y^{\ne} I_z^{\ne})^{1/2}$, рассмотрим два предельных случая. Первый случай, когда $h\nu_i \ll kT$ и $h\nu_i^{\ne} \ll kT$, тогда, поскольку $[1 - \exp(-h\nu/kT)] \approx h\nu/kT$, получаем

$$k = \chi \frac{kT}{h} \frac{\prod_{i=1}^{i=3N-6} \nu_i}{\prod_{i=1}^{i=3N-7} \nu_i^{\ne}} e^{-E_0/RT} \tag{26}$$

Частоты в активной молекуле вряд ли сильно отличаются от частот в основном состоянии и могут быть сокращены. Поэтому в числителе уравнения (26) останется одна частота колебания разрываемой связи

$$k \approx \chi \nu e^{-E_0/RT} \tag{27}$$

Это уравнение формально аналогично уравнению (23), получающемуся в теории Слетера, и при предположении, что $A = \nu$, уравнению (20) в теории Касселя. Поскольку ν имеет порядок 10^{12}—10^{13} с$^{-1}$, это уравнение согласуется с экспериментальными данными для большого числа реакций.

Второй случай, когда $h\nu_i \gg kT$ и $h\nu_i^{\ne} \gg kT$. Тогда, поскольку $[1 - \exp(-h\nu/kT)] \approx 1$, получаем

$$k \approx \chi \frac{kT}{h} e^{-E_0/RT} \tag{28}$$

Для температур от 300 до 1000 К, при которых обычно проводят реакции, множитель kT/h соответственно равняется $6{,}6 \cdot 10^{12}$ с$^{-1}$ и $2{,}1 \cdot 10^{13}$ с$^{-1}$, т. е. имеет порядок 10^{12}—10^{13} с$^{-1}$, что также согласуется с опытом.

Таким образом, теория активированного комплекса для большинства реакций, как это видно из данных табл. 14, удовлетворительно объясняет опытное значение предэкспоненциального множителя. Однако наблюдаются и отклонения, не укладывающиеся в рамки рассуждений, следствием которых являются уравнения (27) и (28). Например, для распада N_2O и $C_2H_5NH_2$ предэкспоненциальный множитель имеет порядок 10^9, для распада $CH_3N{=}NCH_3OH$ равен $2{,}1 \cdot 10^{16}$, для распада $CH_3N{=}NC_3H_7$ — $2{,}8 \cdot 10^{15}$, для распада $Sn(CH_3)_4$ — даже $8 \cdot 10^{21}$. Подобные отклонения не могут быть объяснены приближениями, сделанными при выводе уравнений (27) и (28). Можно предположить, что в данном случае вероятность образования активированного комплекса значительно отклоняется от единицы. Это легко учесть, если воспользоваться основным уравнением теории активированного комплекса в термодинамическом виде:

$$k = \chi \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{\ne}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{\ne}}{RT}\right) \tag{29}$$

Считая $\chi = 1$, из (29) получаем уравнение для расчета значения энтропии активации, если известны опытные константа скорости и энергия активации

$$\Delta S^{\ne} = R \ln \frac{k_{\text{эксп}} \exp(E/RT)}{(kT/h)\, e} \tag{30}$$

Если энтропия активации положительная, т. е. активированный комплекс представляет собой менее упорядоченную структуру по сравнению с основным состоянием, предэкспоненциальный множитель будет больше kT/h [распад $CH_3N{=}NCH_3$, $CH_3N{=}NC_3H_7$, $Si(CH_3)_4$, $Sn(CH_3)_4$]. Наоборот, в случаях, когда образование активированного комплекса связано с упорядочением структуры, т. е. энтропия активации является отрицательной величиной, опытное значение предэкспоненциального множителя будет аномально низким (распад N_2O, $C_2H_5NH_2$). В табл. 14 приведены значения ΔS, вычисленные по уравнению (30). Как видно, в большинстве случаев энтропия активации невелика, следовательно, предположение о подобии активированного комплекса исходной молекуле часто является допустимым. Однако надо помнить, что это допущение справедливо лишь для мономолекулярных реакций. В общем случае, как отмечалось выше, незнание конфигурации и свойств активированного состояния в подавляющем большинстве случаев не дает возможности провести количественное сопоставление теории с экспериментом.

Лучше согласуется с опытом теория Маркуса, в основу которой положена теория Райса, Рамспергера, Касселя, получившая название РРКМ по начальным буквам фамилий авторов. В этой теории константа скорости активации рассчитывается квантовомеханически, а константа скорости дезактивации — из числа дезактивирующих столкновений. Возникшие активные молекулы вследствие столкновений с любыми частицами М превращаются в молекулы активирующего комплекса и только потом в конечные продукты. Ввиду громоздкости и сложности вычислений, отсылаем читателей к книге Н. Робинсона и К. Холбрука (см. список литературы).

§ 7. Тримолекулярные реакции в газовой фазе

Известны четыре реакции в газовой фазе с участием моноксида азота, кинетически являющиеся процессами третьего порядка:

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$
$$2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$$
$$2NO + Br_2 \longrightarrow 2NOBr$$
$$2NO + H_2 \longrightarrow H_2O + N_2O$$
$$(\text{или } 2NO + 2H_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O)$$

6 Зак. 860

Кроме этих процессов, тримолекулярными являются реакции рекомбинации валентно-ненасыщенных частиц:

$$M + R' + R'' \longrightarrow R'R'' + M$$

где M — любая частица; R — атом со свободной валентностью или радикал.

Для тримолекулярной рекомбинации характерно, что третья частица не принимает непосредственного участия в химическом процессе, стехиометрически являющемся бимолекулярным:

$$R' + R'' \longrightarrow R'R''$$

а лишь способствует стабилизации, отводя избыточную энергию от молекулы $R'R''$. Таковы, например, следующие процессы:

$$H + H + M \longrightarrow H_2 + M \qquad (M - H_2)$$
$$Br + Br + M \longrightarrow Br_2 + M \qquad (M - Br_2)$$
$$OH + OH + M \longrightarrow H_2O_2 + M \qquad (M - H_2,\ O_2,\ H_2O)$$
$$H + OH + M \longrightarrow H_2O + M \qquad (M - H_2,\ H_2O)$$

Как уже указывалось, эффективность стабилизирующего тройного столкновения тем больше, чем больше атомов в молекуле третьей частицы М. Дело в том, что увеличение числа колебательных степеней свободы увеличивает вероятность отвода энергии от вновь образованной молекулы на межатомные связи молекулы М. Это подтверждается приведенными ниже опытными данными при рекомбинации атомного иода (при 25 °C) $I + I + M = I_2 + M$ в присутствии различных стабилизирующих добавок:

M	He	Ne	Ar	Kr	Xe	H_2
k, см^6/(моль^2·с)						
по данным Христи, Норриша и Портера	1,73	1,86	2,42	3,41	3,44	—
Рассела и Саймонса	0,94	1,00	2,00	—	—	2,63

M	O_2	CO_2	CCl_4	CH_3OH	C_2H_5Cl	$C_6H_5CH_3$
k, см^6/(моль^2·с)						
по данным Рассела и Саймонса	3,69	7,44	28,0	35,8	46,3	183

Как видно, для атомных стабилизаторов (инертные газы) эффективность стабилизации растет с увеличением атомной массы, для молекулярных — с ростом числа атомов в молекуле. Правда, при более детальном рассмотрении наблюдается и некоторая специфичность действия, например, $k_{C_2H_5Cl} = 46{,}3$, $k_{C_2H_5Br} = 14{,}2$ $k_{C_2H_5I} = 38$, но общая картина остается типичной.

Наиболее характерным для тримолекулярных реакций является их отрицательный температурный коэффициент. На рис. 41 приведена зависимость константы скорости окисления NO от температуры в координатах $k—f(T)$ (*а*) и $\lg k—f(T^{-1})$. В отличие от всех до сих пор разобранных случаев, скорость этой реакции отчетливо снижается с ростом температуры; закономерности, типа найденных Вант-Гоффом и Аррениусом, не соблюдаются. То же наблюдается и для рекомбинации: при рекомбинации атомного иода с увеличением температуры от 25 до 125 °C константа реком-

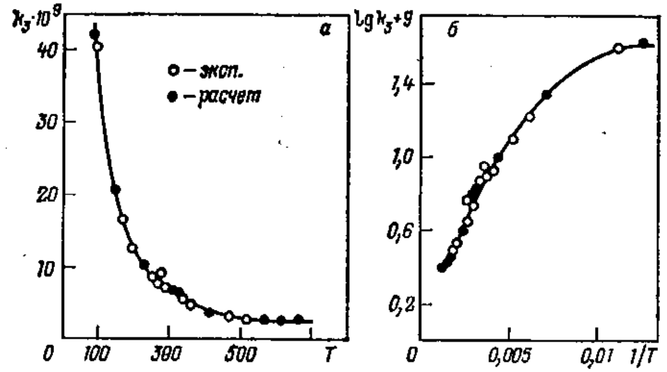


Рис. 41. Зависимость скорости окисления моноксида азота от температуры (по данным Касселя). (Все точки опытные, по черным рассчитаны кривые).

бинации уменьшается в 2—3 раза. Таким образом, первое, что надо объяснить при теоретическом истолковании тримолекулярных реакций, является аномальная температурная зависимость. Если подойти формально и использовать уравнение Аррениуса аналогично тому, как это было сделано для би- и мономолекулярных реакций, то энергия активации получается отрицательной.

Первая попытка объяснений характерных особенностей тримолекулярных реакций принадлежит Траутцу, который рассматривал эти реакции как двустадийные процессы. Первая стадия равновесна и, например, для образования нитрозилхлорида заключается в присоединении обладающей неспаренным электроном молекулы NO к молекуле хлора

$$NO + Cl_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} NOCl_2$$

Поэтому

$$\frac{\partial [NOCl_2]}{\partial t} = k_1 [NO][Cl_2] - k_2 [NOCl_2] = 0 \qquad (31)$$

откуда легко находим, что

$$[NOCl_2] = K [NO][Cl_2] \qquad (32)$$

где $K = k_1/k_2$ — константа равновесия.

Вторая, медленная, стадия, определяющая скорость процесса в целом, является реакцией взаимодействия промежуточного соединения со второй молекулой NO

$$NOCl_2 + NO \xrightarrow{k} 2NOCl$$

Следовательно, скорость реакции образования нитрозилхлорида будет равна

$$\partial [NOCl]/\partial t = k [NO][NOCl_2] \qquad (33)$$

Подставляя в это выражение значение концентрации $NOCl_2$ из выражения [32] получим

$$\partial [NOCl]/\partial t = kK [NO]^2 [Cl_2] \qquad (34)$$

т. е. процесс является реакцией третьего порядка. По Траутцу, с ростом температуры равновесие сдвигается в сторону диссоциации промежуточного соединения типа $NOCl_2$. Таким образом, согласно уравнению (33), скорость снижается с повышением температуры за счет уменьшения концентрации $NOCl_2$. Наблюдаемая на опыте константа скорости есть произведение истинной бимолекулярной константы скорости на константу равновесия, уменьшение которой с ростом температуры и приводит, согласно уравнению (34), к наблюдаемой аномальной температурной зависимости k от T и $\lg k$ от T^{-1}.

Рассмотрим, как могут быть объяснены тримолекулярные реакции по теории столкновений.

Число тройных соударений может быть найдено при условии, что известна длительность двойного соударения. Если считать молекулы идеально упругими шарами, то двойное столкновение мгновенно и участие в нем третьей частицы невозможно. Задача расчета числа тройных столкновений решается, если отказаться от представления о тройном столкновении как о моменте нахождения центра третьей молекулы на поверхности сферы, радиус которой равен сумме радиусов двух столкнувшихся молекул. Необходимо рассматривать конечную длительность пребывания центра малой молекулы в шаровом слое с радиусом, равным σ_{AB} и $\sigma_{AB} + \delta$ ($\sigma_{AB} = r_A + r_B$ — сумма радиусов сталкивающихся молекул А и В). При этом δ — величина неопределенная, что ограничивает возможность количественных расчетов.

Число тройных столкновений между молекулами трех различных видов в одном кубическом сантиметре в секунду равно

$$z_{123} = 8\sqrt{2}\,\pi^{3/2} n_1 n_2 n_3 \sigma_{AB}^2 \sigma_{BC}^2 \delta (kT)^{1/2} \left[\left(1/\mu_{AB}^{1/2}\right) + \left(1/\mu_{BC}^{1/2}\right)\right] \quad (35)$$

где μ_{AB} и μ_{BC} — приведенные массы молекул АВ и ВС.

Сравнивая выражение для тройных соударений (35) с выражением для числа двойных соударений:

$$z_{12} = 2 n_1 n_2 \sigma_{12}^2 (2\pi kT/\mu_{AB})^{1/2} \quad (36)$$

нетрудно увидеть, что z_{123} отличается от z_{12}.

Если принять, что $m_A = m_B = m_C$ и $\sigma_{AB} = \sigma_{BC} = \sigma_{AC}$, то, сопоставляя выражение (35) с (36), найдем при условии $n_1 = n_2 = n_3 = 1$ *,

$$z_{123}^0 / z_{12}^0 = 8\pi\sigma^2\delta \quad (37)$$

Так как $\sigma \approx 10^{-8}$ см и δ, по-видимому, того же порядка, $z_{123}^0/z_{12}^0 \approx 10^{-23}$.

Для идеального газа число молекул в одном кубическом сантиметре равно $n = p/kT$. Следовательно, число тройных столкновений пропорционально кубу, а двойных — квадрату давления. При малых и средних давлениях число двойных столкновений зна-

* Выполнение этого условия фиксируется верхним индексом «нуль» у величины z.

льно превышает число тройных, однако с повышением давле- это соотношение изменяется в пользу тройных столкновений. кт относительного роста числа тройных столкновений важен .истолкования многих химических процессов, идущих с по- щью тройных столкновений, в том числе для объяснения пре- льных явлений при взрывах (см. гл. VII, § 6).

Константа скорости тримолекулярной реакции может быть лег- найдена умножением величины z_{123}^0 на аррениусовский экспо- нциальный множитель:

$$k = z_{123}^0 e^{-E/RT} \quad (38)$$

нако результаты расчета по этому уравнению не согласуются опытными.

Из выражения (38) вытекает, что если величина z_{123}^0 постоянна, константа скорости должна увеличиваться с ростом темпера- ры. Но выше было сказано, что константа скорости тримолеку- рных реакций уменьшается с ростом температуры. Кроме того, величину z_{123}^0 входит неопределенный множитель δ, что сильно атрудняет расчеты.

Множитель δ для неидеальных систем должен зависеть от тем- ературы, так как с изменением температуры меняется кинетиче- кая энергия сталкивающихся частиц, а следовательно, и энергия х взаимодействия. Изменение энергии взаимодействия может ыть учтено поправкой Сезерленда, т. е. можно положить, что

$$\delta \sim 1 + (\varphi_0/RT) \quad (39)$$

де φ_0 — постоянная, связанная с энергией взаимодействия.

Тогда

$$z_{123,\ \text{неид}}^0 = [1 + (\varphi_0/RT)]\, z_{\text{ид}}^0 \quad (40)$$

Поэтому для неидеальных систем

$$k = [1 + (\varphi_0/RT)]\, z_{\text{ид}}^0 e^{-E/RT} \quad (41)$$

Из выражения (41) после логарифмирования и дифференциро- ания по T получаем

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\varphi_0}{T(RT + \varphi_0)} + \frac{E}{RT^2} \quad (42)$$

Это уравнение дает кривую зависимости k от T^{-1}, качественно сов- падающую с кривой рис. 41, б. Однако неопределенность величины φ_0 делает количественные выводы весьма ненадежными. В связи с этим многие исследователи ограничиваются эмпирическими за- висимостями константы скорости от температуры. Например, для реакции $2NO + Cl_2$ эмпирическая зависимость константы скорости от температуры имеет вид

$$\lg k = 490/T + 10{,}5 \lg T - 20{,}697$$

а для реакции $2NO + H_2$

$$\lg k = 38\,682 \cdot 2/T - 66{,}37 \lg T + 245{,}410$$

§ 8. Тримолекулярные реакции в теории активированного комплекса

Основной трудностью применения теории активированного комплекса к тримолекулярным реакциям является отсутствие сведений о составе и структура переходного состояния. Обычно принимают, что активированный комплекс состоит из трех молекул, принимающих участие в реакции согласно стехиометрическому уравнению. Структура активированного комплекса значительно более упорядочена по сравнению с исходным состоянием, и энтропия активации должна быть существенно более отрицательной ($\Delta S^{\neq} < 0$). Качественно это обстоятельство согласуется с малым значением стерического множителя, полученным при истолковании тримолекулярных реакций по теории столкновений. Для реакции с участием NO активированный комплекс, согласно сделанному предположению, имеет состав $(NO)_2X_2$, где $X_2 - O_2$, Cl_2, Br_2, H_2. Его структура остается неопределённой. Для конкретного расчета константы скорости в случае взаимодействия NO с O_2 и Cl_2 Эйринг и Гершинович выбрали прямоугольную структуру активированного комплекса:

Молекула N_2O_4 Активированный комплекс

Основанием для такого выбора является направление валентностей в молекулах кислорода и моноксида азота.

Таким образом, шестиатомный активированный комплекс обладает четырьмя поступательными степенями свободы, одна из которых уже учтена в основном уравнении теории активированного комплекса, тремя вращательными и $3\cdot 6 - 7 = 11$ колебательными. Отсюда для реакции

$$2NO + X_2 \rightleftarrows ONXXNO \longrightarrow 2NOX$$

статистическая сумма состояния активированного комплекса равна

$$Q^{\neq} = g^{\neq}\,\underbrace{\frac{(2\pi\mu^{\neq}kT)^{3/2}}{h^3}}_{\text{Поступательная составляющая}}\cdot\underbrace{\frac{8\pi^2\left(8\pi^3 I_x^{\neq} I_y^{\neq} I_z^{\neq}\right)^{1/2}(kT)^{3/2}g^{\neq}}{\sigma^{\neq}h^3}}_{\text{Вращательная составляющая}}\times$$

$$\times\underbrace{\prod_{i=1}^{11}\left[1-\exp\left(-\frac{h\nu_i^{\neq}}{kT}\right)\right]^{-1}}_{\text{Колебательная составляющая}} \qquad (43)$$

Общее выражение для константы скорости в предположении, что трансмиссионный коэффициент $\chi = 1$ и все исходные молекулы

двухатомны, будет иметь вид

$$k = \frac{kTQ^{\neq}_{ABC}}{hQ_AQ_BQ_C}e^{-E/RT} =$$

$$= \frac{g^{\neq}\dfrac{kT}{h}\dfrac{(2\pi\mu^{\neq}kT)^{3/2}}{h^3}\dfrac{8\pi^2\left(8\pi^3 I_x^{\neq} I_y^{\neq} I_z^{\neq}\right)^{1/2}}{\sigma^{\neq}h^3}\prod\limits_{i=1}^{11}\left[1-\exp\left(-\dfrac{h\nu_i^{\neq}}{kT}\right)\right]^{-1}}{g_i\prod\limits_{i=1}^{3}\left(\dfrac{2\pi m_i kT}{h^3}\right)^{3/2}\prod\limits_{i=1}^{3}\dfrac{8\pi^2 I_i kT}{\sigma_i h^2}\prod\limits_{i=1}^{3}\left[1-\exp\left(-\dfrac{h\nu_i}{kT}\right)\right]^{-1}}e^{-E_0/RT} \qquad (44)$$

где $\sigma^{\neq}$ и σ_i — факторы симметрии; $g^{\neq}$ и g_i — электронная мультиплетность активированного комплекса и исходного состояния соответственно.

Разделим все члены выражения [44] на зависящие и не зависящие от температуры: последние обозначим через G. Тогда

$$G = \frac{g^{\neq}}{g_i}\frac{\sigma h^{9/2}}{16}\left(\frac{h}{2\pi k}\right)^{7/2}\frac{\mu^{\neq 3/2}\left(I_x^{\neq} I_y^{\neq} I_z^{\neq}\right)^{1/2}}{\sigma^{\neq}\prod\limits_{i=1}^{3}\dfrac{m_i^{3/2}I_i}{\sigma_i}} \qquad (45)$$

и

$$k = G\frac{1}{T^{7/2}}\frac{\prod\limits_{i=1}^{11}\left[1-\exp\left(-h\nu_i^{\neq}/kT\right)\right]^{-1}}{\prod\limits_{i=1}^{3}\left[1-\exp\left(-h\nu_i/kT\right)\right]^{-1}}e^{-E_0/RT} \qquad (46)$$

Прологарифмировав [46] получим

$$\ln k = \ln G - \frac{7}{2}\ln T + \ln\prod_{i=1}^{3}\left[1-\exp\left(-h\nu_i/kT\right)\right] -$$

$$- \ln\prod_{i=1}^{11}\left[1-\exp\left(-h\nu_i^{\neq}/kT\right)\right] - E/RT \qquad (47)$$

Остановимся прежде всего на некоторых соображениях качественного характера, возникающих в связи с приведенными выкладками. Уравнения [44] и [46] показывают, что скорость тримолекулярной реакции действительно должна весьма заметно уменьшаться с ростом температуры (константа скорости обратно пропорциональна $T^{7/2}$) при условии, что энергия активации имеет конечную величину и в соответствии с ее физическим смыслом положительна. Таким образом, теория активированного комплекса дает качественное объяснение экспериментальной температурной зависимости тримолекулярной реакции. Далее оказывается возможным по опытным данным провести расчет истинной энергии

активации тримолекулярного процесса. Для этого достаточно построить график зависимости

$$\ln k + \frac{7}{2} \ln T + \ln \frac{\prod_{i=1}^{11} \left[1 - \exp\left(-h\nu_i^{\ne}/kT\right)\right]}{\prod_{i=1}^{3} \left[1 - \exp\left(-h\nu_i/kT\right)\right]} = f\left(\frac{1}{T}\right) \tag{48}$$

и по тангенсу угла наклона получающейся прямой определить энергию активации. Возможность количественной проверки теории серьезно осложняется отсутствием данных о частотах колебания активированного комплекса. Приближенные пути проверки рассмотрим на примере реакции окисления NO. Гипотетическая структура активированного комплекса такая, как было показано выше. В связи с принятой геометрической моделью одна колебательная степень свободы заменяется на вращательную по связи O—O, поэтому остается 10 колебательных степеней свободы, и в [49] появляется множитель $(8\pi^2 I_{OO} kT/h^2)^{1/2}$ (где I_{OO} — момент инерции вокруг оси связи O—O). Исходя из этого, получаем для константы скорости следующее выражение:

$$k = \chi \frac{kT}{h} \frac{Q^{\ne}}{Q_{O_2} Q_{NO}^2} e^{-E_0/RT} = \chi \frac{g^{\ne}}{g_{O_2} g_{NO}^2} \times$$

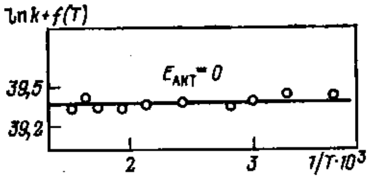
$$\times \frac{\frac{kT}{h} \left(\frac{2\pi\mu^{\ne} kT}{h^3}\right)^{3/2} \frac{8\pi^2 \left(8\pi^3 I_x^{\ne} I_y^{\ne} I_z^{\ne}\right)^{1/2} (kT)^{3/2}}{\sigma^{\ne} h^3} \frac{\left(8\pi^2 I_{OO} kT\right)^{1/2}}{h}}{\frac{(2\pi m_{O_2} kT)^{3/2}}{h^3} \frac{(2\pi m_{NO} kT)^3}{h^6} \frac{8\pi^2 I_{O_2} kT}{\sigma_{O_2} h^2}} \times$$

$$\times \frac{\prod_{i=1}^{10} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i^{\ne}}{kT}\right)\right]^{-1}}{\left(\frac{8\pi^2 I_{NO} kT}{\sigma_{NO} h^2}\right)^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{O_2}}{kT}\right)\right]^{-1} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{NO}}{kT}\right)\right]^{-2}} e^{-E_0/RT} =$$

$$= G \frac{1}{T^3} \frac{\prod_{i=1}^{10} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i^{\ne}}{kT}\right)\right]^{-1}}{\left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{O_2}}{kT}\right)\right]^{-1} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{NO}}{kT}\right)\right]^{-2}} e^{-E/RT}$$

где учитывая, что $\sigma_{O_2} = 2$ и $\sigma_{NO} = 1$

$$G = \chi \frac{g^{\ne}}{g_{O_2} g_{NO}^2} \frac{\pi^{3/2} h^3}{16} \left(\frac{h}{2\pi k}\right)^3 \frac{\mu^{\ne 3/2} \left(I_x^{\ne} I_y^{\ne} I_z^{\ne} I_{OO}\right)^{1/2}}{\sigma^{\ne} m_{O_2}^{3/2} m_{NO}^3 I_{O_2} I_{NO}^2} \tag{50}$$



с. 42. Графический способ расчета энер- и активации реакции $2NO + O_2$.

Уравнение (49) в логарифмической форме имеет вид

$$\ln k + 3 \ln T + \ln \prod_{i=1}^{10} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i^{\ne}}{kT}\right)\right] - \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{O_2}}{kT}\right)\right] - $$

$$- 2 \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{NO}}{kT}\right)\right] = \ln G - \frac{E}{RT} \tag{51}$$

Для практического использования уравнения (48) необходимо нать 10 частот колебаний активированного комплекса $\nu_i^{\ne}$. Поскольку структура и состав активированного комплекса гипотетические, никаких прямых данных о ν нет. Поэтому было предложено использовать частоты колебания молекулы N_2O_4, имеющей тот же состав, что и предполагаемый активированный комплекс. Приближенность этого предположения наглядно видна при сравнении структур активированного комплекса и реальной молекулы N_2O_4, имеющей другое геометрическое строение и другой порядок атомных связей. Этот произвол вносит неизбежную неопределенность в конечный числовой результат. Из 10 собственных колебательных частот молекулы N_2O_4 только 6 (680, 283, 752, 500, 380 и 813 см$^{-1}$), меньших 900 см$^{-1}$, должны быть приняты во внимание, ибо для остальных частот, больших 900 см$^{-1}$ (1380, 1265, 1724, 1749 см$^{-1}$), практически $[1 - \exp(-h\nu/kT)] \approx 1$.

То же относится и к основным частотам колебаний молекулы, кислорода (1580,32 см$^{-1}$) и моноксида азота (1906,54 см$^{-1}$). Таким образом, упрощая уравнение (50), окончательно получаем его расчетную форму

$$\ln k + 3 \ln T + \ln \prod_{i=1}^{7} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i^{\ne}}{kT}\right)\right] = \ln k + f(T) = \ln G - E/RT \tag{52}$$

где

$$f(T) = 3 \ln T + \ln \prod_{i=1}^{7} \left[1 - \exp\left(-h\nu_i^{\ne}/kT\right)\right] \tag{53}$$

На рис. 42 приведен график зависимости $\ln k + f(T)$ от $1/T$ причем расчет произведен для опытных точек (черных) на рис. 41. Как видно, для реакции окисления NO получается, что энергия активации действительно, как было ранее предположено в расчетах по уравнениям теории столкновений, равна нулю. Расчет

Таблица 15. Экспериментальные и рассчитанные по теории активированного комплекса константы скорости окисления

T, К	$k \cdot 10^9$, см^6/(моль$^2 \cdot$с)		T, К	$k \cdot 10^9$, см^6/(моль$^2 \cdot$с)	
	эксперимент	расчет		эксперимент	расчет
80	41,8	86,0	413	4,0	2,2
143	20,2	16,2	564	2,8	2,0
228	10,1	5,3	613	2,9	2,1
300	7,1	3,3			

констант при разных температурах, произведенный по уравнению

$$k = \frac{G}{T^3} \prod_{i=1}^{7} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i^{\ddagger}}{kT} \right) \right]^{-1} = \frac{4{,}45 \cdot 10^{16}}{T^3} \prod_{i=1}^{7} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i^{\ddagger}}{kT} \right) \right]^{-1} \quad (54)$$

приводит к результатам, сопоставленным в табл. 15 с опытными данными.

Как видно, особенно в контрасте с результатами, получаемыми в теории столкновений, совпадение достаточно хорошее. Лучшего можно было бы достигнуть, произвольно изменив значение некоторых частот, однако для этого нет физических оснований.

Аналогичный расчет для реакции $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ приводит к $E = 20{,}1$ кДж/моль и к хорошему совпадению температурного хода опытных и вычисленных констант.

В итоге можно сделать заключение, что, несмотря на ряд произвольных допущений, теория активированного комплекса разрешает основные теоретические трудности, возникающие при рассмотрении тримолекулярных реакций, и позволяет значительно детальней описать процесс, чем это было возможно в рамках теории столкновений. Заметим еще, что, по-видимому, неслучайно тримолекулярные реакции обычно идут с участием радикалов. Молекула NO, имеющая неспаренный электрон, может рассматриваться как радикал. Наличие свободной валентности приводит (в результате взаимодействия во время столкновения) к увеличению времени жизни сталкивающихся пар и, следовательно, к увеличению числа тройных столкновений. Последнее обстоятельство увеличивает вероятность образования тримолекулярных комплексов.

ГЛАВА VI

РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

§ 1. О применимости теории столкновений к реакциям в растворах

Основное уравнение теории столкновений, позволяющее рассчитывать скорости газовых химических реакций, как мы видели, базируется на применимости к рассматриваемой системе распределе-

Таблица 16. Кинетические данные о мономолекулярном распаде N_2O_5 в различных растворителях при 20 °С

Растворитель	k, с$^{-1}$ *	$k \cdot 10^{-5}$, с$^{-1}$	$k_{раств}/k_{газ}$
(Газовая фаза)	$4{,}5 \cdot 10^{13} e^{-102{,}5/RT}$	1,89	1,00
CH_3NO_2	$3{,}1 \cdot 10^{13} e^{-102{,}5/RT}$	1,53	0,81
Br_2	$2{,}5 \cdot 10^{13} e^{-100{,}4/RT}$	2,15	1,14
$CHCl_2CCl_3$	$10{,}4 \cdot 10^{13} e^{-104{,}6/RT}$	2,20	1,16
CCl_4	$2{,}8 \cdot 10^{13} e^{-100{,}8/RT}$	2,35	1,24
CH_2ClCH_2Cl	$4{,}1 \cdot 10^{13} e^{-102{,}1/RT}$	2,38	1,26
$CHCl_3$	$6{,}4 \cdot 10^{13} e^{-102{,}3/RT}$	2,74	1,45
CH_3CHCl_2	$12{,}5 \cdot 10^{13} e^{-104{,}2/RT}$	3,22	1,70
N_2O_4	$16{,}3 \cdot 10^{13} e^{-104{,}6/RT}$	3,44	1,82

* Энергия выражена в кДж/моль.

ния Максвелла — Больцмана и на возможности подсчета числа столкновений по уравнению, выведенному для идеального газа.

В растворах молекулы расположены значительно ближе друг к другу, чем в газах: доля свободного объема $V_{св}$ колеблется для большинства жидкостей от 0,15 до 0,06. Кроме того, необходимо учитывать наличие молекул растворителя, непосредственно не принимающих участия в реакции. Оба эти обстоятельства приводят к тому, что в растворах по сравнению с газом возрастает общее число столкновений. Например, в парах динитропентаоксида N_2O_5 при концентрации 0,01 *М* при 298 К в 1 см^3 имеется $6{,}02 \cdot 10^{18}$ молекул и полное число столкновений равно $3 \cdot 10^{28}$ в 1 см^3 в 1 с. В растворе хлороформа, содержащем в 1 см^3 при концентрации 0,01 *М* то же число молекул N_2O_5 наличие молекул растворителя $CHCl_3$ доводит общее число столкновений до $4{,}2 \cdot 10^{31}$ в 1 см^3 в 1 с (способ расчета см. ниже). Таким образом, число столкновений в данном случае при переходе от газа к раствору возрастает в 1000 раз.

Поскольку с ростом числа столкновений пропорционально возрастают скорости активации и дезактивации, распределение Максвелла — Больцмана не только не искажается, а наоборот должно быстрее устанавливаться. Так как не существует достаточно разработанной теории жидкого состояния, расчет числа столкновений между реагирующими молекулами в растворе целесообразнее вести по формуле (1) гл. III, выведенной для газа. Число же столкновений с молекулами растворителя может быть приближенно подсчитано по ряду полуэмпирических формул, из которых укажем на наиболее часто применяемое выражение, предложенное Мелвин-Хьюзом:

$$z = 4{,}61 N \eta d_A / M_A \quad (1)$$

где η — вязкость растворителя; M_A и d_A — масса 1 моль и диаметр молекул растворенного вещества.

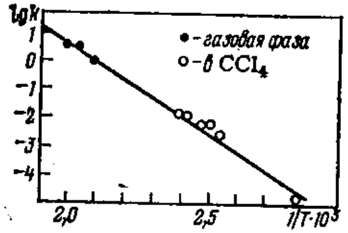


Рис. 43. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ для реакции разложения $C_2H_4I_2$ (по данным Мелвин-Хьюза).

Для формального описания скоростей протекания химических реакций в растворах можно применять основной постулат химической кинетики.

Сравнение скоростей протекания химических реакций в растворе и в газовой фазе показывает, что в ряде случаев они мало различаются. В табл. 16 приведены данные о скорости разложения пентаоксида азота(V) в газовой фазе и различных растворителях.

Как видно из табл. 16, изменения энергии активации практически целиком лежат в рамках допустимых опытных ошибок и можно констатировать постоянство $E_{акт}$ при переходе от растворителя к растворителю. Предэкспоненциальный множитель изменяется не более чем в 2 раза. Таким образом, в данном примере влияние растворителя крайне незначительно.

Не только для мономолекулярных, но и для некоторых бимолекулярных реакций в растворах значения констант скоростей и энергий активации близки к найденным для реакций в газовой фазе. На рис. 43 приведены в координатах $\lg k - 1/T$ данные для реакции

$$C_2H_4I_2 \longrightarrow C_2H_4 + I_2$$

в газовой фазе и в растворе тетрахлорида углерода. Как видно, обе группы точек практически лежат на одной прямой.

Однако, как ниже будет показано, есть процессы, влияние растворителей на которые весьма существенно.

§ 2. Скорости химических реакций в растворах

По скоростям протекания химические реакции в растворах можно разделить на определенные группы.

1. Очень быстрые реакции, в которых отсутствуют изменения ковалентных связей. В этих реакциях определяющим является электростатическое взаимодействие ионов. Скорость протекания такого типа реакций зависит главным образом от подвода реагирующих веществ друг к другу — перемешивания, конвекции, диффузии. Примером могут служить реакции:

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$$
$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$
$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$$
$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4$$

К очень быстрым реакциям можно отнести также реакции передачи протона аниону или нейтральной молекуле. Константы скоростей таких реакций, определенные релаксационным методом, приведены в табл. 17.

Таблица 17. Константы скоростей реакции передачи протона с участием H_3O^+ при 25 °С

Реакция	k, л/(моль·с)
$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$	$1{,}4 \cdot 10^{11}$
$H_3O^+ + SH^- \longrightarrow H_2O + H_2S$	$7{,}5 \cdot 10^{10}$
$H_3O^+ + F^- \longrightarrow H_2O + HF$	$1 \cdot 10^{11}$
$H_3O^+ + SO_4^{2-} \longrightarrow H_2O + HSO_4^-$	$1 \cdot 10^{11}$
$H_3O^+ + HOCOO^- \longrightarrow H_2O + H_2CO_3$	$4{,}7 \cdot 10^{10}$
$H_3O^+ + CH_3COO^- \longrightarrow H_2O + CH_3COOH$	$4{,}5 \cdot 10^{10}$
$H_3O^+ + (CH_3)_3N \longrightarrow H_2O + (CH_3)_3\overset{+}{N}H$	$2{,}5 \cdot 10^{10}$
H_3O^+ + имидазол ⟶ H_2O + катион имидазолиния	$2{,}5 \cdot 10^{10}$

Таблица 18. Константы скоростей реакции передачи протона с участием OH^- при 25 °С

Реакция	k, л/(моль·с)
$OH^- + NH_4^+ \longrightarrow H_2O + NH_3$	$3{,}3 \cdot 10^{10}$
$OH^- + CH_3NH_3^+ \longrightarrow H_2O + CH_3NH_2$	$3{,}7 \cdot 10^{10}$
$OH^- + HOOCCH_2NH_3^+ \longrightarrow H_2O + HOOCCH_2NH_2$	$1{,}1 \cdot 10^{10}$
OH^- + катион имидазолиния ⟶ H_2O + имидазол	$2{,}3 \cdot 10^{10}$
$OH^- + HOCOO^- \longrightarrow H_2O + CO_3^{2-}$	$7 \cdot 10^{9}$

Константы скоростей реакций передачи протона с участием гидроксила приведены в табл. 18.

2. Быстрые реакции, характеризующиеся высоким значением стерического множителя (см. гл. III, § 4). Они протекают между сложными ионами, в которых происходят изменения ковалентных связей, а также между некоторыми молекулами. В табл. 19 приведены значения стерических множителей для реакций такого типа.

3. «Нормальные» реакции со стерическим множителем, превосходящим единицу, не более чем в 10^3 раз.

Таблица 19. Значения стерических множителей для некоторых быстрых реакций

Реакция	Стерический множитель P
$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + CNS^-$	$1{,}09 \cdot 10^{6}$
$[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + OH^-$	$1{,}39 \cdot 10^{6}$
$NH_4^+ + CNO^-$	38,3

Таблица 20. Кинетические данные о некоторых бимолекулярных реакциях в растворе

Реакция	Растворитель	k, см/(моль·с)	P
$C_2H_5ONa + C_2H_5I$	C_2H_5OH	$1{,}5 \cdot 10^{14} e^{-86{,}4/RT}$	0,7
$C_6H_5ONa + C_3H_7I$	C_2H_5OH	$3{,}5 \cdot 10^{14} e^{-93{,}9/RT}$	1,5
$(CH_3)_2SO_4 + NaCNS$	CH_3OH	$1{,}9 \cdot 10^{13} e^{-72{,}6/RT}$	0,1
$(CH_3)_2SO_4 + KCNS$	CH_3OH	$5{,}7 \cdot 10^{13} e^{-74{,}8/RT}$	0,3
$CH_2ICOOH + OH^-$	H_2O	$6{,}3 \cdot 10^{14} e^{-93{,}6/RT}$	2
$CH_2ICOOH + Cl^-$	H_2O	$7{,}9 \cdot 10^{14} e^{-95{,}0/RT}$	3
$C_6H_5COCH_2Cl + I^-$	CH_3COCH_3	$1{,}0 \cdot 10^{15} e^{-92{,}7/RT}$	5
$CH_3(CH_2)_6Cl + I^-$	CH_3COCH_3	$2{,}2 \cdot 10^{11} e^{-98{,}3/RT}$	1,1

Некоторые типы таких реакций и кинетические данные о них приведены в табл. 20. Энергии активации этих реакций сравнительно невысоки — около 85 кДж/моль. Обращает на себя внимание тот факт, что для некоторых реакций с ионным механизмом фактор P ненамного превышает единицу.

Для бимолекулярных реакций в растворе константа скорости может заметно изменяться с изменением начальной концентрации.

Как правило, с ростом концентрации константа скорости реакции падает. Это наблюдается, например, при взаимодействии этилата натрия с метилиодидом в спиртовом растворе

$$C_2H_5ONa + CH_3I \longrightarrow C_2H_5OCH_3 + NaI \qquad (2)$$

Однако встречаются и исключения: например, для реакции взаимодействия этилата натрия с n-динитробензолом в спиртовом растворе

$$2C_2H_5ONa + n\text{-}C_6H_4(NO_2)_2 \longrightarrow n\text{-}C_6H_4(OC_2H_5)_2 + 2NaNO_2 \qquad (3)$$

константа скорости не зависит от концентрации. Значения констант скоростей для этих двух реакций в зависимости от разбавления приведены в табл. 21 и на рис. 44.

Таблица 21. Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов в растворе C_2H_5OH

c, моль/л	Разбавление, л/моль	k реакции (2), усл. ед.	k реакции (3), см³/моль
1,0000	1	2,76	—
0,5000	2	3,14	—
0,2000	5	3,59	—
0,1000	10	3,98	—
0,0500	20	4,35	3,83
0,0250	40	4,72	3,82
0,0167	60	—	3,82
0,0125	80	5,11	3,83
0,0100	100	—	3,82

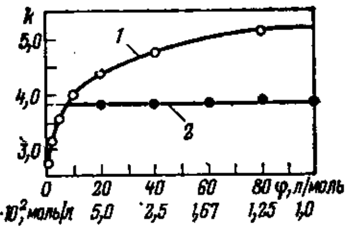


Рис. 44. Зависимость констант скоростей реакций от разбавления раствора этанолом:
1 — $C_2H_5ONa + CH_3I \longrightarrow C_2H_5OCH_3 + NaI$;
2 — $2C_2H_5ONa + n\text{-}C_6H_4(NO_2)_2 \longrightarrow n\text{-}C_6H_4(OC_2H_5)_2 + 2NaNO_2$.

Одной из первых кинетически изученных реакций, является бимолекулярное омыление сложных эфиров, например, омыление этилацетата

$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

Как видно из приведенных ниже данных, скорость реакции не изменяется с изменением химической природы щелочи и мало изменяется с изменением начальной концентрации:

Основание	LiOH	NaOH	KOH	$Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$	Среднее значение
k, см³/(моль·с) при c (в моль/л)							
0,0500	6,39	6,36	6,65	—	—	6,23	6,41
0,0250	—	6,32	6,46	6,06	6,08	6,29	6,24
0,0125	—	6,21	—	6,31	—	6,35	6,30

Переход к другим эфирам показывает, что изменение числа атомов в углеводородном радикале не приводит к существенному изменению энергии активации и общей кинетической характеристики процесса.

Константы скоростей и стерические факторы реакций омыления сложных эфиров щелочами $CH_3COOR + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + ROH$ следующие:

R	C_2H_5	C_3H_7	C_4H_9
$k \cdot 10^{-10}$, см³/(моль·с)	1,38 exp (—46,9/RT)	1,94 exp (—47,3/RT)	2,12 exp (—47,7/RT)
$P \cdot 10^2$	5	7	7

Это указывает на достоверность ионного механизма реакции омыления сложных эфиров.

4. «Медленные» реакции, характеризующиеся стерическим множителем, много меньшим единицы.

В конце XIX века Н. А. Меншуткин предпринял первое систематическое исследование влияния растворителя на скорость реакции. Наиболее детально был исследован открытый им класс реакций образования четвертичных аммониевых солей из алкилгалогенидов RГ и третичных аминов: $RГ + R_3N \rightarrow R_4NГ$. В табл. 22 приведены кинетические данные для ряда подобных реакций.

Теоретически представляет интерес тот факт, что большое число этих реакций проходит при крайне низком значении стерического множителя P, доходящего до значений $10^{-6} \div 10^{-10}$. Следовательно, из миллиона или даже из ста миллионов активных столкновений только одно приводит к осуществлению процесса.

Таблица 22. Кинетические данные о реакциях Меншуткина

Реакция	Растворитель	k, см³/(моль·с)	P
$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br$	C_6H_6	$2{,}8 \cdot 10^2 e^{-47{,}8/RT}$	$5{,}3 \cdot 10^{-10}$
	CH_3COCH_3	$8{,}5 \cdot 10^3 e^{-49{,}0/RT}$	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$
	50% C_6H_6 и 50% CH_3COOCH_3	$7{,}2 \cdot 10^3 e^{-50{,}4/RT}$	$1{,}4 \cdot 10^{-8}$
$C_6H_5N(CH_3)_2 + CH_3I$	$C_6H_5O_2$	$2{,}6 \cdot 10^4 e^{-54{,}5/RT}$	$5{,}3 \cdot 10^{-8}$
	$C_2H_2Cl_4$	$2{,}1 \cdot 10^4 e^{-48{,}9/RT}$	$4{,}8 \cdot 10^{-8}$
	$C_6H_5CH_2OH$	$7{,}0 \cdot 10^6 e^{-60{,}2/RT}$	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$
$C_6H_5N(CH_3)_2 + C_2H_5I$	CH_3COCH_3	$2{,}7 \cdot 10^4 e^{-57{,}2/RT}$	$6{,}3 \cdot 10^{-8}$

Таблица 23. Зависимость скорости образования иодида тетраэтиламмония от химической природы растворителя при 100 °С

Растворитель	k гексан/k	Диэлектрическая проницаемость ε	Дипольный момент $\mu \cdot 10^{13}$ кг$^{1/2}$·м$^{5/2}$·с$^{-1}$
	Углеводороды		
Гексан	1	1,87	0
Гептан	1,31	1,97	0
м-Ксилол	16,9	2,37	0,37
Бензол	18,5	2,28	0
	Галогенпроизводные		
Пропилхлорид	30,8	7,7	2,03
Хлорбензол	134	5,94	1,55
Бромбензол	156	5,4	1,53
α-Бромнафталин	653	5,17	1,58
	Простые эфиры		
Этилизоамиловый	3,62	3,56	1,15
Диэтиловый	4,38	4,34	1,18
Фенетол	123	4,56	1,28
Анизол	233	4,35	1,16
	Сложные эфиры		
Изобутилацетат	33,1	5,6	1,87
Этилацетат	128,5	6,4	1,74
Этилбензоат	149	6,2	1,82
	Спирты		
Изобутиловый	149	18,7	1,70
Этиловый	211	25,7	1,68
Аллиловый	250	21,0	1,63
Метиловый	292	33,7	1,68
Бензиловый	770	13,0	1,68
	Кетоны		
Ацетон	35,1	21,3	2,84
Ацетофенон	74,8	18,3	2,96

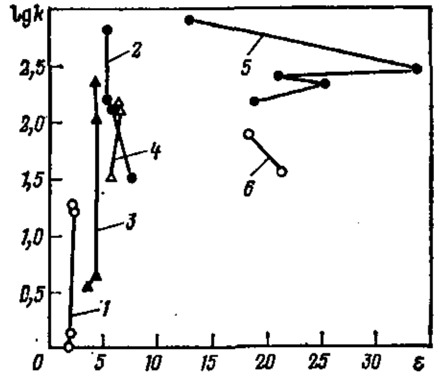


Рис. 45. Зависимость логарифма относительно константы скорости (константа скорости в гексане принята за единицу) для реакции Меншуткина $(C_2H_5)_3N + C_2H_5I \rightarrow (C_2H_5)_4NI$ при 100 °С от диэлектрической проницаемости растворителей:

1 — углеводороды; *2* — галогенпроизводные; *3* — простые эфиры; *4* — сложные эфиры; *5* — спирты; *6* — кетоны.

На примере образования иодида тетраэтиламмония

$$C_2H_5I + (C_2H_5)_3N \longrightarrow (C_2H_5)_4NI$$

в табл. 23 показано воздействие на скорость реакции природы растворителя. Как видно, растворитель оказывает отчетливое воздействие на скорость процесса: при замене гексана бензиловым спиртом скорость меняется почти в 800 раз.

Была сделана попытка связать влияние растворителя на скорость химического процесса с его электрическими свойствами и, в частности, даже было выведено правило, согласно которому скорость реакции зависит от диэлектрической проницаемости растворителя. Например, по данным для четырех растворителей (гексана, бензола, хлорбензола, нитробензола) получалось (см. табл. 23), что чем больше ε, тем больше скорость образования иодида тетраэтиламмония.

Между тем использование всех данных табл. 23, как это сделано на рис. 45, показывает, что для большого числа растворителей это простое правило не применимо и зависимость от ε если и существует, то является значительно более сложной.

§ 3. Применение теории активированного комплекса к реакциям в растворах. Уравнение Бренстеда — Бьеррума

Рассмотрим реакцию, которая в общем виде может быть записана

$$A + B + \ldots \longrightarrow AB^{\ddagger} + N + O + \ldots \longrightarrow C + D + \ldots$$

где $AB^{\ddagger}$ — активированный комплекс; N, O — промежуточные вещества; C, D — продукты реакции.

Константа скорости реакции по теории переходного состояния равна [гл. IV, формула (24)]

$$k = \chi \frac{kT}{h} K^{\ddagger} \tag{4}$$

где $K^{\ddagger}$ — константа равновесия между $AB^{\ddagger}$, N, O, ... и A, B, ...

Как было сказано в гл. IV, величина $K^{\ddagger}$ неистинная, т. е. не термодинамическая константа равновесия, а аналогичная ей, выраженная через концентрации:

$$K^{\ddagger} = c_{AB^{\ddagger}} c_N c_O \ldots / c_A c_B \tag{5}$$

Подставляя (5) в (4), получим

$$K = \chi \frac{kT}{h} \frac{c_{AB^{\neq}} c_N c_O}{c_A c_B \ldots} \qquad (6)$$

Согласно термодинамике неидеальных систем константа равновесия должна выражаться не через концентрации, а через активности, т. е.

$$K_0^{\neq} = \frac{a_{AB^{\neq}} a_N a_O \cdots}{a_A a_B} = \frac{c_{AB^{\neq}} c_N c_O \cdots}{c_A c_B \ldots} \frac{f_{AB^{\neq}} f_N f_O}{f_A f_B} \qquad (7)$$

где a_i — активности соответствующих молекул; f_i — коэффициенты активностей.

Подставляя отношения произведения концентраций из (7) в (6), получим

$$k = \chi \frac{kT}{h} K_0^{\neq} \frac{f_A f_B}{f_{AB^{\neq}} f_N f_O} = k_0 \frac{f_A f_B \cdots}{f_{AB^{\neq}} f_N f_O} \qquad (8)$$

где k_0 имеет смысл константы скорости при бесконечном разбавлении, так как при этом $f_A = f_B = \ldots = f_{AB^{\neq}} = f_N = f_O = \ldots = 1$.

Это уравнение, выведенное другим способом Бренстедом (1922 г.) и Бьеррумом (1924 г.), в наиболее общей форме показывает причины отличия скоростей реакции в газе и растворе. Если конфигурация активированного комплекса близка к конфигурации исходной молекулы, что наблюдается, например, для большинства мономолекулярных реакций, скорость в растворе не должна сильно отличаться от скорости в газовой фазе, так как коэффициенты активности исходных веществ и активного комплекса практически равны.

Поскольку коэффициенты активности зависят от ряда свойств среды (диэлектрической проницаемости, заряда частиц, их размеров и химической природы), уравнение (6) позволяет найти зависимость скорости реакции от всех этих факторов. Так как в газовой фазе при не слишком больших давлениях в разбавленных растворах в реакциях между заряженными частицами коэффициенты активностей близки к единице, уравнение Бренстеда — Бьеррума имеет наибольшее значение при объяснении реакций с участием ионов в неразбавленных растворах.

Воспользуемся для коэффициента активности каким-либо выражением, содержащим зависимость от температуры, например уравнением Ленгмюра:

$$f = \beta T^{1/2} e^{-\Delta H/RT} \qquad (9)$$

где β — постоянная (для неассоциированных жидкостей, равная ~ 5); ΔH — теплота испарения веществ.

Теперь можно приближенно оценить, как изменяются предэкспоненциальный множитель и энергия активации для бимолекулярной реакции, если ее осуществлять не в газовой фазе, а в растворе

$$k = k_0 \frac{f_A f_B}{f_{AB^{\neq}}} = k_0 \frac{\beta_A \beta_B}{\beta_{AB^{\neq}}} T^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta H_A + \Delta H_B - \Delta H_{AB^{\neq}}}{RT}\right) \qquad (10)$$

При постоянной температуре множители β могут изменить вероятностный фактор P, величина $\Delta H_A + \Delta H_B - \Delta H_{AB^{\neq}}$ вряд ли превышает несколько килоджоулей, и в общем случае энергия активации не должна ощутимо изменяться. Эти рассуждения справедливы, если нет заметного межмолекулярного взаимодействия между растворителем и активными составляющими системы (исходными молекулами и активированным комплексом). Наличие взаимодействия может приводить к искажению поверхности потенциальной энергии и соответственно к резкому увеличению или уменьшению скорости реакции. Например, сольватация растворителем исходных веществ (рис. 46) приводит к увеличению энергии активации, а сольватация активированного комплекса — к ее уменьшению на величину энергии сольватации. По-видимому, именно этим обстоятельством (а не зависимостью от диэлектрической проницаемости ε) может быть объяснено резкое различие скорости реакций Меншуткина в зависимости от природы растворителя. Следует отметить, что количественные расчеты весьма затруднительны, поскольку в реальной системе наиболее правдоподобно ожидать разных энергетических эффектов сольватации исходных веществ и активированного комплекса. Энергия сольватации определяется природой и строением взаимодействующих молекул, в частности, их дипольными моментами и поляризуемостью. От этих же параметров зависит и ε. Таким образом, нет оснований ожидать простой зависимости между скоростью реакции и диэлектрической проницаемостью растворителя.

Делать какие бы то ни было количественные расчеты по уравнению Бренстеда — Бьеррума нельзя, так как отсутствуют сведе-

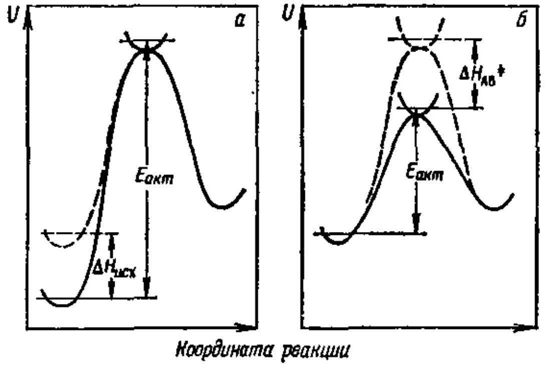


Рис. 46. Влияние сольватации на энергию активации реакции:

а — сольватация исходных веществ; *б* — сольватация активированного комплекса (пунктирные кривые соответствуют несольватированным веществам).

ния о структуре и свойствах активированного комплекса в растворах, и поэтому коэффициент активности его неизвестен. Неизвестны также коэффициенты активностей неустойчивых промежуточных продуктов. Однако из уравнения (8) можно извлечь, как будет показано ниже, ряд интересных и согласующихся с опытом сведений.

§ 4. Влияние ионной силы раствора на скорость реакции. Солевые эффекты

Согласно теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля, коэффициент активности при выборе в качестве стандартного состояния бесконечно разбавленного раствора приближенно может быть выражен следующим образом:

$$-\ln f = AZ^2\sqrt{\mu} - \beta\mu \qquad (11)$$

или

$$f = \exp\left(-AZ^2\sqrt{\mu} + \beta\mu\right) \qquad (12)$$

где Z — заряд иона; μ — ионная сила; β — некоторая постоянная, зависящая от химической природы иона и приближенно обратно пропорциональная радиусу иона.

Постоянная A может быть найдена из равенства

$$A = N^2e^3\sqrt{2\pi}/\sqrt{1000\,(\varepsilon RT)^3} \qquad (13)$$

где e — значение элементарного заряда; ε — диэлектрическая проницаемость среды.

Для водного раствора при 25 °C постоянная A приблизительно равна 0,51.

Рассмотрим два типа процессов: реакцию между ионами и реакцию между ионом и нейтральной молекулой.

При реакции между ионом A с зарядом Z_A и ионом B с зарядом Z_B образуется активированный комплекс с зарядом $Z_A + Z_B$ по реакции

$$A^{Z_A} + B^{Z_B} \longrightarrow AB^{\ne\,(Z_A+Z_B)} \longrightarrow \text{Конечные продукты}$$

Подставляя в уравнение выражения для коэффициентов активности (12), получим

$$k = k_0\exp\left\{-0{,}51\left[Z_A^2 + Z_B^2 - (Z_A+Z_B)^2\right]\sqrt{\mu}\right\}\exp\left[\left(\beta_A + \beta_B - \beta_{AB^{\ne}}\right)\mu\right] =$$
$$= k_0\exp\left(1{,}02Z_AZ_B\sqrt{\mu}\right)\exp\left[\left(\beta_A + \beta_B - \beta_{AB^{\ne}}\right)\mu\right]$$

или

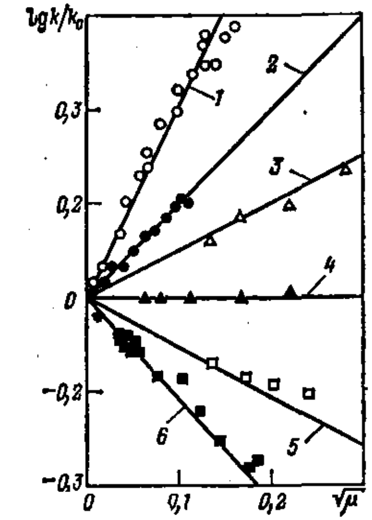
$$\ln k = \ln k_0 + 1{,}02Z_AZ_B\sqrt{\mu} + \left(\beta_A + \beta_B - \beta_{AB^{\ne}}\right)\mu \qquad (14)$$

Значение постоянной $\beta_{AB^{\ne}}$, вероятно, мало отличается от суммы постоянных для исходных ионов, поэтому сумма $\beta_A + \beta_B - \beta_{AB^{\ne}}$ мала и для реакции между заряженными частицами произведением этой величины на ионную силу можно пренебречь. Тогда выражение (14) запишется в виде

$$\ln k = \ln k_0 + 1{,}02Z_AZ_B\sqrt{\mu} \qquad (15)$$

Таким образом, при реакции между ионами логарифм константы скорости оказывается линейной функцией квадратного корня из ионной силы. На рис. 47 приведены данные для шести реакций с различными значениями произведений Z_AZ_B. В соответствии с теорией при положительных значениях произведений Z_AZ_B логарифм константы скорости растет с ростом $\sqrt{\mu}$, причем тем сильнее, чем больше произведение Z_AZ_B; при Z_AZ_B, равном нулю (гидролиз этилацетата), скорость не зависит от $\sqrt{\mu}$, при отрицательном Z_AZ_B скорость падает с ростом $\sqrt{\mu}$, причем тем сильней, чем меньше Z_AZ_B.

При увеличении ионной силы, особенно в присутствии многозарядных ионов, линейная зависимость $\ln k$ от $\sqrt{\mu}$ искажается. Дело в том, что при выводе уравнения (15), во-первых, было принято приближенное уравнение для коэффициента активности и, во-вторых, для больших μ уже нельзя пренебрегать слагаемыми $\beta_A + \beta_B - \beta_{AB^{\ne}}$.



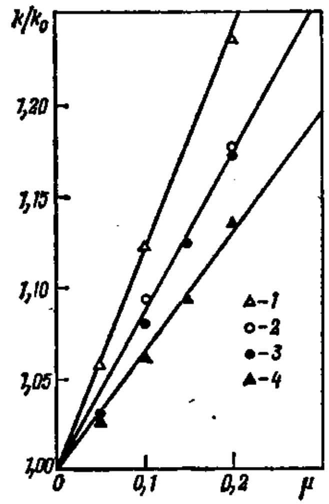


Рис. 47. Зависимость логарифма константы скорости реакции от корня квадратного из ионной силы для различных реакций (по данным Ла Мера):

	Z_AZ_B		Z_AZ_B
1 — $[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + Hg^{2+}$	+4	4 — $CH_3COOC_2H_5 + OH^-$	0
2 — $S_2O_8^{2-} + I^-$	+2	5 — $H_2O_2 + H^+ + Br^-$	−1
3 — $O_2N{=}NCOOC_2H_5^- + OH^-$	+1	6 — $[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + OH^-$	−2

Рис. 48. Относительное увеличение константы скорости гидролиза этиленацеталя в зависимости от ионной силы раствора в присутствии 0,1 н. $HClO_4$ и добавлении различных солей (по данным Бренстеда и Грова):

1 — $NaCl$; 2 — KNO_3; 3 — $NaNO_3$; 4 — $NaSO_3C_2H_5$ (k_0 — константа скорости в присутствии кислоты без добавки соли; k — константа скорости в присутствии соли).

Рассмотрим процесс взаимодействия нейтральной молекулы с ионом B, имеющим заряд Z_B, по уравнению

$$A + B^{(Z_B)} \longrightarrow AB^{\ne (Z_B)} \longrightarrow \text{Конечные продукты}$$

Коэффициент активности для нейтральной молекулы равен

$$\ln \gamma = \beta\mu \qquad (16)$$

или

$$\gamma = e^{\beta\mu} \qquad (17)$$

Применяя к рассматриваемому процессу уравнение Бренстеда — Бьеррума, получим

$$k = k_0 \exp\left[-0{,}51\left(Z_B^2 - Z_B^2\right)\sqrt{\mu}\right] \exp\left[\left(\beta_A + \beta_B - \beta_{AB^\ne}\right)\mu\right] = $$
$$= k_0 \exp\left[\left(\beta_A + \beta_B - \beta_{AB^\ne}\right)\mu\right] \qquad (18)$$

Выше было сказано, что сумма $\beta_A + \beta_B - \beta_{AB^\ne}$ весьма невелика, поэтому, разлагая экспоненту в формуле (18) в ряд и пренебрегая всеми членами со степенями выше первой, получим

$$k = k_0\left[1 + \left(\beta_A + \beta_B - \beta_{AB^\ne}\right)\mu\right] \qquad (19)$$

Таким образом, для взаимодействия иона с нейтральной молекулой константа скорости (а не ее логарифм) оказывается линейно зависящей от ионной силы раствора. На рис. 48 приведено относительное увеличение константы скорости при гидролизе этиленацеталя в зависимости от ионной силы раствора. Катализатором во всех случаях являлась 0,1 н. $HClO_4$; в ряде опытов при неизменной концентрации кислоты добавлялась та или иная повышающая ионную силу раствора соль. Как видно из рис. 48, опытные данные хорошо описываются линейной зависимостью между k/k_0 и μ.

Влияние ионной силы раствора на константу скорости реакции называется *первичным солевым эффектом.*

Скорость реакции может изменяться не только в результате изменения константы скорости, но и вследствие изменения концентрации одного из реагирующих ионов в присутствии посторонних электролитов, изменяющих ионную силу раствора и соответственно степень диссоциации реагирующего электролита. Такое явление наблюдается у слабых электролитов и называется *вторичным солевым эффектом.* Солевые эффекты играют большую роль в кислотно-основном гомогенном катализе, и мы вернемся к их рассмотрению.

§ 5. Реакция между ионами и между диполями

Согласно теории активированного комплекса [см. гл. IV, формула (29)]

$$k = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ne}{RT}\right) \qquad (20)$$

Для реакции между ионами изменение изобарно-изотермического потенциала в результате образования активированного комп-

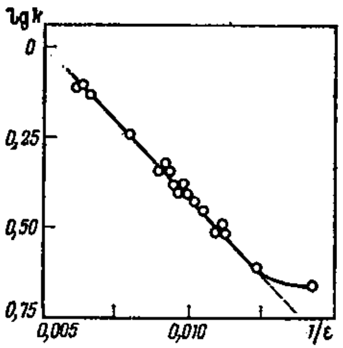


Рис. 49. Зависимость lg k от $1/\varepsilon$ для реакции между ионами бромацетата и тиосульфата в воде [$Z_AZ_B = 2$ и из уравнения (31) $d_{AB} = 0{,}6$ нм].

лекса будет складываться из двух величин, соответствующих неэлектростатическому и электростатическому взаимодействиям, т. е.

$$\Delta G^\ne = \Delta G^\ne_{\text{неэл}} + \Delta G^\ne_{\text{эл}} \qquad (21)$$

Изменение изобарно-изотермического потенциала вследствие электростатического взаимодействия можно рассчитать как работу, которую совершают ионы при переходе из бесконечно удаленных положений на расстояние касания $r_A + r_B = d_{AB}$. Ионы в простейшем случае можно представить в виде проводящих шаров с радиусами r_A и r_B и зарядами Z_Ae и Z_Be [где e — заряд электрона; Z_A и Z_B — целые числа (положительные или отрицательные), означающие число зарядов в каждом ионе].

Работа сближения ионов будет равна

$$A = -\int_{\infty}^{d_{AB}} \frac{Z_AZ_Be^2}{\varepsilon x^2} = \frac{Z_AZ_Be^2}{\varepsilon d_{AB}} \qquad (22)$$

(знак минус стоит потому, что рассматривается сближение ионов). Если ионы имеют одинаковые знаки зарядов, то работа будет положительна, в противном случае — отрицательна.

Подставляя (22) в (21), получим

$$\Delta G^\ne = \Delta G^\ne_{\text{неэл}} + \frac{Z_AZ_Be^2}{\varepsilon d_{AB}} \qquad (23)$$

Подставляя (23) в (20), найдем

$$k = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ne_{\text{неэл}}}{RT} - \frac{Z_AZ_Be^2N_A}{\varepsilon d_{AB}RT}\right) \qquad (24)$$

Логарифмируя (24), получим

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Z_AZ_Be^2N_A}{\varepsilon d_{AB}RT} \qquad (25)$$

где

$$\ln k_0 = \ln \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ne_{\text{неэл}}}{RT}\right)$$

(k_0 — постоянная при постоянной температуре). Выражение (25) показывает, что логарифм константы скорости линейно зависит от обратной величины диэлектрической проницаемости; это согласуется с опытными данными (рис. 49).

Таблица 24. Некоторые наблюдаемые и рассчитанные предэкспоненциальные множители C [л/(моль·с)] и энтропии активации $\Delta S^{\ne}$ [Дж/(моль·К)]

Реагирующие ионы	Экспериментальные значения		Рассчитанные значения	
	C	$\Delta S^{\ne}$	C	$\Delta S^{\ne}$
$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + CNS^-$	$\sim 10^{19}$	125,5	10^{19}	125,5
$Co(NH_3)_5Br^{2+} + OH^-$	$5\cdot10^{17}$	92,0	10^{17}	83,7
$CH_2BrCOOCH_3 + S_2O_3^{2-}$	$1\cdot10^{14}$	25,1	10^{13}	0
$CH_2ClCOO^- + OH^-$	$6\cdot10^{10}$	−50,2	10^{11}	−41,8
$ClO^- + ClO_2^-$	$9\cdot10^{8}$	−83,7	10^{11}	−41,8
$CH_2BrCOO^- + S_2O_3^{2-}$	$1\cdot10^{9}$	−71,1	10^{9}	−83,7
$Co(NH_3)_5Br^{2+} + Hg^{2+}$	$1\cdot10^{8}$	−100,4	10^{5}	−167,4
$S_2O_3^{2-} + S_2O_4^{2-}$	$2\cdot10^{4}$	−171,5	10^{5}	−167,4
$S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-}$	$2\cdot10^{6}$	−125,5	10^{5}	−167,4

Пользуясь известным из термодинамики выражением для энтропии

$$S = -(\partial G/\partial T)_p$$

находим

$$\Delta S_{эл} = -\left(\frac{\partial \Delta G_{эл}}{\partial t}\right)_p = \frac{N_A Z_A Z_B}{\varepsilon^2 d_{AB}}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_p \tag{26}$$

В водных растворах $\varepsilon \approx 80$ и $(\partial \ln\varepsilon/\partial T)_p \approx -0{,}0046$. Если принять, что $d_{AB} \approx 2\cdot10^{-8}$ см, то

$$\Delta S^{\ne}_{эл} = -10 Z_A Z_B \tag{27}$$

т. е. энтропия активации должна понижаться на 10 единиц на каждую единицу $Z_A Z_B$.

Предэкспоненциальный множитель пропорционален $(\Delta S^{\ne}/R)$ и, следовательно, будет уменьшаться на каждую единицу $Z_A Z_B$ в $10^{10/2,303R} \approx 10^{10/4,57}$ раз, т. е. приблизительно в сто раз.

В табл. 24 представлены наблюдаемые и рассчитанные предэкспоненциальные множители и энтропия активации для некоторых реакций между ионами. Как видно, наблюдается приближенное согласие с теоретическими расчетами. Какова в действительности структура активированного комплекса, сказать трудно. Кроме рассмотренной структуры в виде двух шарообразных ионов, касающихся друг друга, центры которых находятся на расстоянии суммы радиусов ионов, можно представить структуру в виде шара сдвоенного объема. Тогда каждый ион A и B будет вносить свой вклад в заряд нового шарообразного иона радиуса r.

Поэтому можно рассмотреть процесс зарядки сферы радиуса r от исходного нулевого заряда до конечного заряда, равного Ze. Этот процесс происходит путем постепенного подвода зарядов с

какого-то неопределенного расстояния малыми порциями $ed\lambda$ (λ — параметр, изменяющийся от 0 до Z). Если заряд шара стал равным λe и ионы находятся на расстоянии x, то прирост силы, действующей между ними, будет равен

$$dF = \lambda e^2\, d\lambda/\varepsilon x^2 \tag{28}$$

Работа, которая необходима для приобретения системой радиуса r полного заряда Z

$$A = \frac{e^2}{\varepsilon}\int_0^Z\int_\infty^r \frac{\lambda\, d\lambda\, dx}{x^2} = \frac{Z^2e^2}{2\varepsilon r} \tag{29}$$

и равна вкладу в изменение изобарно-изотермического потенциала данным ионом при образовании активированного комплекса за счет электростатического взаимодействия ионов. Поэтому, так как в реакции участвуют два иона

$$\Delta G_{эл} = \frac{(Z_A+Z_B)^2e^2}{2\varepsilon r^{\ne}} - \frac{Z_A^2e^2}{2\varepsilon r_A} - \frac{Z_B^2e^2}{2\varepsilon r_B} \tag{30}$$

По аналогии с уравнением (25) можно записать

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{e^2}{2\varepsilon kT}\left[\frac{(r_A+r_B)^2}{r^{\ne}} - \frac{Z_A^2}{r_A} - \frac{Z_B^2}{r_B}\right] \tag{31}$$

Выражения (25) и (31) дают значения константы скорости реакции взаимодействия ионов для двух возможных крайних структур активированного комплекса. На самом деле возможны и промежуточные структуры, когда слияние зарядов оказывается неполным, поэтому выражения (25) и (31) надо считать приближенными.

Для случая, когда реагируют дипольные молекулы и образующийся активированный комплекс также имеет дипольный момент, Кирквуд получил выражение

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{e^2}{2\varepsilon kT}\left[\frac{Z_A^2}{r_A} + \frac{Z_B^2}{r_B} - \frac{(Z_A+Z_B)^2}{r^{\ne}}\right] + \frac{8}{4\varepsilon kT}\left[\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{(\mu^{\ne})^2}{(r^{\ne})^3}\right] \tag{32}$$

где r_i — радиусы рассматриваемых частиц; μ_i — дипольные моменты.

Если дипольные моменты равны нулю, то выражение (32) переходит в (31). Из выражения (32) также вытекает линейная зависимость $\ln k$ от $1/\varepsilon$.

В случае, если реагируют нейтральные молекулы, $e^2 = 0$ и образуется сильно полярный активированный комплекс, т. е. $\mu^{\ne} > \mu_A + \mu_B$, из выражения (32) вытекает, что константа скорости

будет расти с повышением диэлектрической проницаемости. Таким образом, растворители с большой диэлектрической проницаемостью способствуют образованию полярного активированного комплекса.

§ 6. Влияние давления на скорость реакции в растворе

Из химической термодинамики известно, что константа равновесия K_N (концентрации реагирующих веществ выражены через мольные доли) зависит не только от температуры, но и от давления. Эта зависимость записывается в виде

$$(\partial \ln K_N/\partial p)_T = -\Delta V/RT \tag{33}$$

где ΔV — изменение объема в результате реакции.

Так как $K_N = k_1/k_2$, уравнение (33) можно переписать следующим образом:

$$\left(\frac{\partial \ln k_1}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \ln k_2}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT} \tag{34}$$

Это выражение показывает зависимость константы скорости химической реакции от давления.

Согласно теории активированного комплекса [см. гл. IV, формулу (24)]

$$k = (kT/h)\,K^{\ne}$$

Логарифмируя это выражение и дифференцируя по p при постоянной T, находим

$$(\partial \ln k/\partial p)_T = (\partial \ln K^{\ne}/\partial p)_T \tag{35}$$

Учитывая (33), запишем

$$(\partial \ln K^{\ne}/\partial p)_T = -\Delta V^{\ne}/RT \tag{36}$$

где $\Delta V^{\ne}$ — изменение объема активации.

Подставляя (36) в (35), получим

$$(\partial \ln k/\partial p)_T = -\Delta V^{\ne}/RT \tag{37}$$

Из выражения (37) вытекает, что если $\Delta V^{\ne} < 0$ (объем активированного комплекса меньше объема исходных реагирующих молекул), константа скорости увеличивается с ростом давления и, наоборот, если $\Delta V^{\ne} > 0$, константа скорости реакции уменьшается с ростом давления.

Изучая изменения логарифма константы скорости реакции и давления, можно определить $\Delta V^{\ne}$. При этом желательно, чтобы изменения давлений были порядка десятков мегапаскалей, так как константа скорости мало изменяется с изменением давления. Если график зависимости $\ln k$ от p является прямой, то это значит, что $\Delta V^{\ne}$ не зависит от давления и уравнение (37) можно проинтегрировать. В этом случае получаем

$$\ln k = \ln k_0 + \Delta V^{\ne} p/RT \tag{38}$$

где k_0 — константа скорости при нулевом давлении.

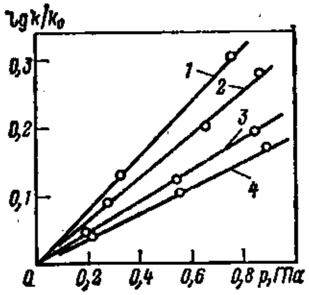


Рис. 50. Зависимость $\lg k/k_0$ от давления для реакции щелочного гидролиза эфиров и амидов (по данным Лейдлера и Чена):
1 — пропионамид; 2 — ацетамид; 3 — метилацетат; 4 — этилацетат.

Величину k_0 можно заменить на очень близкую ей константу скорости химической реакции при атмосферном давлении.

Уравнение (38) хорошо применимо к некоторым реакциям (рис. 50). В табл. 25 приведены данные об объемах и энтропиях активации.

Полученные экспериментальные данные о влиянии давления на реакции в растворе объединены в табл. 26.

Между объемом и энтропией активации для реакций в водных растворах наблюдается линейная зависимость. Объем активации меньше зависит от давления, чем энтропия активации. Энтропия активации сильно зависит от прочности химических связей, в то время как объем активации сильнее зависит от электронаправленности, т. е. от электростатического воздействия реагирующих ионов на молекулы растворителя, приводящего к уменьшению их степеней свободы.

Если реакция совершается путем сближения ионов одного знака или разделения ионов противоположных знаков, то происходит увеличение электрического поля и, следовательно, увеличение электронаправленности, в результате чего объем активации уменьшается

Таблица 25. Значения объемов и энтропий активации

Реакция	Растворитель	$\Delta V^{\ne}$, см³	$\Delta S^{\ne}$, Дж/(моль·К)
$Co(NH_3)_5Br^{2+} + OH^- \longrightarrow Co(NH_3)_5OH^{2+} + Br^-$	H_2O	8,5	92,0
$CH_3(C_2H_5)(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)N^+ + Br^- \longrightarrow CH_3(C_2H_5)(C_6H_5CH_2)N + C_2H_5Br$	H_2O	3,3	62,8
$CH_2BrCOOCH_3 + S_2O_3^{2-} \longrightarrow CH_2(S_2O_3^-)COOCH_3 + Br^-$	H_2O	3,2	25,1
Сахароза + $H_2O \xrightarrow{H^+}$ глюкоза + фруктоза	H_2O	2,5	33,5
$C_2H_5O^- + C_2H_5I \longrightarrow C_2H_5OC_2H_5 + I^-$	C_2H_5OH	−4,1	−41,8
$CH_2ClCOO^- + OH^- \longrightarrow CH_2(OH)COO^- + Cl^-$	H_2O	−6,1	−50,2
$CH_2BrCOO^- + S_2O_2^{2-} \longrightarrow CH_2(S_2O_3^-)COO^- + Br^-$	H_2O	−4,8	−71,1
$CH_3COOCH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + CH_3OH$	H_2O	−8,7	−41,8
$CH_3CONH_2 + H_2O \xrightarrow{OH^-} CH_3COOH + NH_3$	H_2O	−14,2	−142,8
$C_5H_5N + C_2H_5I \longrightarrow C_5H_5(C_2H_5)N^+I^-$	CH_3COCH_3	−16,8	−146,4
$C_6H_5CCl_3 \longrightarrow C_6H_5CCl_2^+ + Cl^-$	80% C_2H_5OH	−14,5	−146,4

Таблица 26. Влияние давления на объем активации и энтропию активации реакции

Классификация реакций	Ионный характер	Реакции	Объем активации	Энтропия активации
«Медленная»	Образование ионов противоположного знака или соединения ионов одного знака	Между ионами одного знака: гидролиз эфиров, этерификация, реакции Меншуткина, мономолекулярный сольволиз	<0	<0
«Нормальная»	Несуществен электростатический эффект	Замещение отрицательным ионом	<0	<0
«Быстрая»	Соединение ионов противоположных знаков или разделение зарядов	Обратные реакции Меншуткина, реакции между ионами противоположных знаков	>0	>0

и понижается энтропия активации за счет уменьшения степеней свободы молекулами растворителя. Если же электрическое поле ослабляется, что может произойти вследствие соединения ионов противоположного знака, то происходит ослабление связывания молекул растворителя. Это приводит к тому, что объем активации и энтропии активации оказываются положительными.

§ 7. Эффекты заместителей в органических молекулах

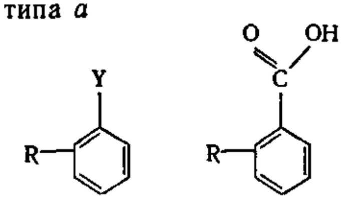
Изучение влияния заместителей в молекулах органических веществ на скорость, предэкспоненциальный множитель и энергию активации способствует пониманию механизма протекания реакции. Заместители определенным образом влияют на распределение электронной плотности в молекуле. Протеканию целого ряда реакций способствует увеличение электронной плотности у определенного атома, который играет роль реакционного центра. Повышение электронной плотности способствует понижению энергии активации и тем самым увеличению скорости химической реакции. Например, введение метильной группы в молекулу пиридина способствует увеличению электронной плотности на атоме азота, а это в свою очередь делает его более реакционноспособным. Скорость реакции метилпиридина с метилиодидом оказывается выше, чем реакции пиридина.

Смещение электронов вдоль цепи атомов без изменения химических связей называется *индуктивным эффектом.* При наличии в молекуле двойных сопряженных связей возникновение неравномерного распределения электронной плотности носит название *электромерного эффекта.* Электронная плотность на определенных атомах в молекулах может изменяться и в ходе реакции.

В английской школе химиков-органиков термин «индуктивный эффект» применяют к постоянно действующему, а эффект, возникающий в ходе реакции, называют «индуктомерным», термин «электромерный» применяют к эффектам, появляющимся в ходе реакции; соответствующий постоянно действующий эффект называют «мезомерным».

По теории активированного комплекса кинетические эффекты определяются эффектами заместителей в активном и исходном (начальном) состояниях, поэтому нет необходимости делить эффекты на постоянные, имеющиеся в исходных молекулах, и появляющиеся в ходе реакции.

Эффект влияния заместителей на скорость реакции в некоторых случаях может быть описан правилом Гаммета. Согласно ему логарифмы констант скоростей реакций, протекающих в боковой цепи Y, соединений типа *а*



а *б*

или логарифмы констант равновесий реакций, затрагивающих группу Y, линейно связаны с константами ионизации соответствующих бензойных кислот, имеющих те же заместители (соединения типа *б*), т. е.

$$\lg (k/k_0) = \rho \lg (K/K_0) \tag{39}$$

где k — константа скорости реакции, протекающей в боковой цепи Y соединений типа *а*, с *мета-* или *пара-*заместителем R; k_0 — константа скорости (или равновесия) реакции, проходящей с незамещенным (RH) соединением; K и K_0 — константы ионизации R-замещенной и незамещенной бензойных кислот; ρ — константа.

Вводя обозначение

$$\lg (K/K_0) = \sigma \tag{40}$$

можно выражение (39) переписать в виде

$$\lg (k/k_0) = \rho\sigma \tag{41}$$

Таблица 27. Значения σ-констант

R	σ	R	σ
для *пара*-замещенных		для *мета*-замещенных	
OH	−0,37	CH_3	−0,069
OC_6H_5	−0,320	OCH_3	0,115
OCH_3	−0,268	OH	0,121
$C(CH_3)_3$	−0,197	OC_6H_5	0,252
CH_3	−0,170	F	0,337
C_2H_5	−0,151	I	0,352
изо-C_3H_7	−0,151	Cl	0,373
F	0,062	$COCH_3$	0,376
Cl	0,227	Br	0,391
Br	0,232	CN	0,56
$COCH_3$	0,502	NO_2	0,710
CN	0,660		
NO_2	0,778		

Таблица 28. Значения констант ρ для некоторых реакционных серий

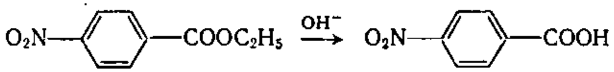
Реакция	ρ
$ArCOOH \longrightarrow ArCOO^- + H^+$	1
$ArBr + C_5H_{10}OH \longrightarrow ArOC_5H_{10} + HBr$	4,918
$2ArCHO \longrightarrow ArCH_2OH + ArCOOH$	3,633
$ArCOOC_2H_5 + OH^- \longrightarrow ArCOOH + C_2H_5O^-$	2,468
$ArCOOC_2H_5 + H^+ + OH^- \longrightarrow ArCOOH + C_2H_5OH$	0,144
$ArCH_3 + Br_2 \longrightarrow ArCH_2Br + HBr$	—1,085
$ArN(CH_3)_2 + CH_3I \longrightarrow Ar\overset{+}{N}(CH_3)_3I^-$	—2,29
$ArH + NO_2^+ \longrightarrow ArNO_2 + H^+$	—7,292

Вычислив на основе известных для бензойных кислот значений σ константу ρ для какой-нибудь реакции, можно затем использовать последнюю для нахождения других σ-констант.

Значения σ-констант для *мета*- и *пара*-заместителей, определенные из констант ионизации замещенных бензойных кислот при 25 °С, приведены в табл. 27.

Зная σ-константу, из графика зависимости $\lg(k/k_0)$ от σ можно определить константу ρ. Для этого проводят исследования кинетики реакций соединений типа *а* с различными заместителями R в идентичных реакционных условиях с постоянными другими реагирующими веществами. Реакцию можно также проводить, изменяя природу второго реагирующего вещества и сохраняя неизменной природу первого реагирующего вещества. Можно проводить реакции и с фиксированными веществами, но в разных растворителях. Для таких серий реакций с однотипным механизмом взаимодействия могут быть определены константы ρ (табл. 28).

Константы σ и ρ позволяют выяснять, как быстро будут протекать реакции. Предположим, что нас интересует, как быстро будет происходить щелочной гидролиз этилового эфира *п*-нитробензойной кислоты



Из табл. 28 видно, что для этой реакции $\rho \approx 2{,}5$; из табл. 27 видно, что σ-константа нитрогруппы в *пара*-положении равна ~0,78. Подставляя эти значения в формулу (41), найдем, что $k/k_0 \approx 90$, т. е. скорость щелочного гидролиза этилнитробензоата в 90 раз выше, чем этилбензоата.

Значение и знак констант σ и ρ характеризуют тип реакционного превращения. Заместители с положительными значениями σ-констант притягивают электроны сильнее, чем водород, а заместители с отрицательным значением σ-констант притягивают электроны слабее, чем водород, и, следовательно, отталкивают электроны сильнее, чем водород. Реакциям с положительным значением ρ способствует оттягивание электронной плотности от

реакционного центра, а реакциям с отрицательным значением ρ оно препятствует.

Если в уравнение Гаммета (41) подставить значения логарифмов констант скоростей двух серий реакции, вычисленных на основании теории активированного комплекса [см. гл. IV, формулу (24)], то получатся следующие линейные соотношения энергий Гельмгольца активации:

$$\Delta F^{\ne} = \Delta F_0^{\ne} - RT\sigma\rho \qquad (42)$$

$$\Delta F^{\ne\prime} = \Delta F_0^{\ne\prime} - RT\sigma\rho' \qquad (43)$$

(Символы, помеченные индексом «нуль», обозначают величины, характеризующие незамещенные соединения).

Положим, что вторая серия реакций имеет то же значение σ, что и первая Деля каждое выражение соответственно на ρ и ρ′ и вычитая одно из другого, получим

$$\frac{\Delta F^{\ne}}{\rho} - \frac{\Delta F^{\ne\prime}}{\rho'} = \frac{\Delta F_0^{\ne}}{\rho} - \frac{\Delta F_0^{\ne\prime}}{\rho'} \qquad (44)$$

Разность отношений, стоящих в левой и правой частях равенства (44), как видно из этого равенства, является постоянной величиной, поэтому выражение (44) можно переписать в виде

$$\Delta F^{\ne} = (\rho/\rho')\,\Delta F^{\ne\prime} + \text{const} \qquad (45)$$

Справедливость этого соотношения подтверждается на практике (рис. 51). Линейные соотношения энергий активации не выполняются, когда имеются стерические затруднения, например, в реакциях, протекающих с участием молекулы с заместителями в *орто*-положении. Стерические препятствия приводят к замедлению реакций.

Уравнение Гаммета плохо применимо к алифатическим соединениям. Корреляционное уравнение для расчета констант скоростей реакций, в которых одна из реагирующих молекул принадлежит к алифатическому ряду, было предложено Тафтом, оно имеет вид

$$\lg k = \lg k_0 + \sigma^*\rho^* \qquad (46)$$

где k — константа скорости (или равновесия) для отдельного представителя реакционной серии;

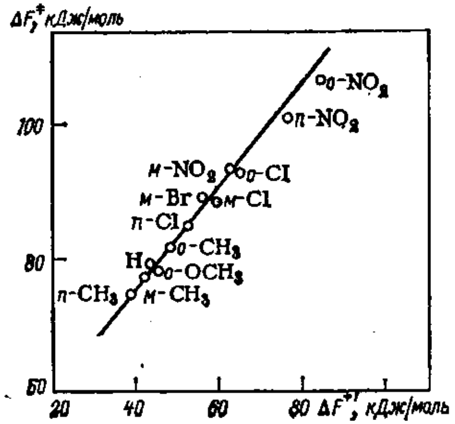


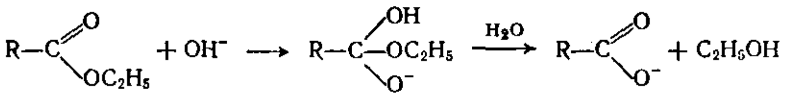
Рис. 51. Линейность энергий Гельмгольца двух серий реакций (по данным Сьюбса и Гиншельвуда) ($\Delta F^{\ne}$ — энергия Гельмгольца активации бензоилирования замещенных анилинов; $\Delta F^{\ne\prime}$ — энергия Гельмгольца диссоциации анилинов).

k_0 — константа скорости (или равновесия) для стандартного соединения (обычно содержащего радикал $\cdot CH_3$); ρ^* — константа реакции; σ^* — полярная константа заместителя.

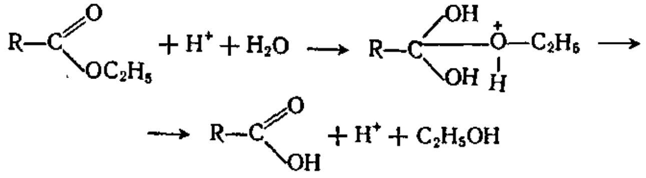
Значение σ^*-константы Тафта является мерой электроноакцепторной способности заместителя, т. е. характеризует индуктивный эффект. Для определения значений σ^* было предложено использовать в качестве стандарта реакцию кислотного и основного гидролиза эфиров карбоновых кислот.

Реакция гидролиза эфиров карбоновых кислот протекает по уравнениям:

в щелочной среде



в кислой среде



Как видно, активированные комплексы в обоих случаях очень близки по строению. Поэтому можно думать, что стерические эффекты обоих типов реакций одинаковы. Однако опыт показывает, что скорость реакции при щелочном гидролизе очень чувствительна к характеру заместителя, в то время как при кислотном гидролизе характер заместителя мало влияет на скорость реакции. Большое значение при кислотном гидролизе имеют стерические затруднения. Поэтому можно сказать, что в случае щелочного гидролиза существенную роль играют индуктивные и стерические эффекты, а в случае кислотного гидролиза — только стерические. Отношение k/k_0 при щелочном гидролизе пропорционально двум эффектам (индуктивному и стерическому), а в случае кислотного гидролиза оно пропорционально действию только стерических факторов. Таким образом, разница между этими отношениями для щелочного и кислотного гидролизов должна быть пропорциональна индуктивному эффекту.

Таблица 29. Значения σ^*-констант Тафта

Заместитель	σ^*	Заместитель	σ^*
CH_3	0,00	C_6H_5	0,60
C_2H_5	−0,10	$C_6H_5CH_2$	0,22
изо-C_3H_7	−0,19	CH_3CO	1,65
трет-C_4H_9	−0,30	$CH{=}CH_2$	0,40
H	0,49	OH	1,55

Таблица 30. Значения ρ^*-константы Тафта

Реакция	ρ^*
$RCH_2OH + H_2SO_4 \longrightarrow RCH_2OSO_3H + H_2O$	4,60
$RCHO + NH_3 \longrightarrow RCH{=}NH + H_2O$	2,29
$C_6H_5COCHR_2 + Br_2 \xrightarrow{OH^-} C_6H_5COCR_2Br + Br^-$	1,59
$RCH{-}CH_2$ (эпоксид, O) $+ H_2O \xrightarrow{HClO_4} RCHOHCH_3$	1,83

На основании этого Тафт предложил определять σ^* следующим образом:

$$\sigma^* = \frac{1}{2,5}\left[\lg\left(\frac{k}{k_0}\right)_{щел} - \lg\left(\frac{k}{k_0}\right)_{кисл}\right] \qquad (47)$$

Зная величину σ^*, можно рассчитывать для различных серий реакций величину ρ^*, а располагая этими константами и пользуясь выражением (47), можно сравнивать скорости реакций для заданного члена реакционной серии и стандартного соединения.

Значения σ^*, найденные Тафтом, приведены в табл. 29, а значения ρ^* для серий реакций — в табл. 30.

§ 8. Гомолитические и гетеролитические реакции

Химические реакции могут быть классифицированы по способам разрыва связей, зависящим от химической природы реагирующих веществ и среды, в которой происходит реакция. Различают, как было показано в гл. II, два основных типа реакций. Если разрыв связи в реагирующей молекуле приводит к разъединению электронов связи и новая связь возникает за счет спаривания электронов двух реагирующих молекул, то реакция называется *гомолитической*, или *радикальной*, так как молекула, имеющая один неспаренный электрон, является свободным радикалом.

Если разрыв химической связи происходит без разъединения электронной пары, а новая связь образуется за счет электронов, являвшихся до реакции спаренными, то такая реакция называется *гетеролитической*, или *ионной*. Например, возможны реакции замещения, которые в общем виде могут быть записаны

$$X{:} + R\wr{:}Y \longrightarrow R{:}X + Y{:} \qquad (а)$$

$$X + R{\cdot}\wr{\cdot}Y \longrightarrow R{:}X + Y \qquad (б)$$

В случае (*а*) вещество X может быть молекулой или анионом. Атом этого вещества, имеющий неподеленную пару электронов, присоединяется к тому атому, около которого стоит Y в молекуле RY. При этом Y отщепляется вместе с электронной парой, образуя

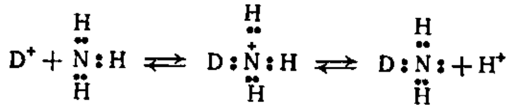
анион или нейтральную молекулу. Такими реакциями являются, например:

$$:\ddot{\underset{..}{I}}:^- + C_2H_5CH_2:\ddot{\underset{..}{Cl}}: \longrightarrow C_2H_5CH_2:\ddot{\underset{..}{I}}: + :\ddot{\underset{..}{Cl}}:^-$$

или

$$OH^- + [CH_3:N(CH_3)_3]^+ \longrightarrow CH_3OH + :N(CH_3)_3$$

В случае (*б*) электронная пара новой связи образуется за счет электронов, имеющихся в молекуле, и вещество X независимо от того, является ли оно нейтральной молекулой или катионом, присоединяется, не поставляя электронов для новой связи. Например



Гетеролитические реакции в свою очередь классифицируют по типу действующего реагента. Реагент, который дает электронную пару для вновь возникающей связи, называется нуклеофильным реагентом, а реакции с его участием называются *нуклеофильными* (*а*). Реагент, не поставляющий электронной пары для вновь возникающей связи, является электрофильным, а реакции с его участием — *электрофильными* (*б*). Молекулы, которые в этом случае отдают свою пару электронов для образования связи, проявляют электронодонорные свойства. Гетеролитические реакции могут быть реакциями замещения, отщепления или присоединения.

Нуклеофильные реагенты HO^-, RO^-, RS^-, Γ^-, HSO_3^-, CN^-, $R{\equiv}C^-$, $C_2H_5O^-$, NH_2^-, NR_3, HOC_2H_5, H_2O, $>O:$, $-\!\!\!\!\!\!\!\;>N:$, $>S:$ и др. содержат неподеленные пары электронов. Электрофильные реагенты — это катионы металлов, H^+, H_3O^+, HNO_3, H_2SO_4, HNO_2, BF_3, $AlCl_3$, молекулы, имеющие положительно заряженные атомы при кратной связи $>C=O$ и др.

Электрофильные и нуклеофильные реакции можно рассматривать как частный случай обобщенных кислотно-основных реакций, поскольку, согласно Бренстеду, кислоты — доноры протонов, а основания — акцепторы протонов. Кроме того, эти реакции можно считать и частным случаем окислительно-восстановительных реакций, так как, согласно Льюису, кислоты это соединения, способные принимать электронные пары, а основания — соединения, способные отдавать электронные пары. По Льюису, трифторид бора надо считать кислотой, поскольку при реакции трифторида бора с триметиламином он принимает пару электронов азота триметиламина. Таким образом, льюисовские кислоты являются электрофильными реагентами.

§ 9. Нуклеофильные реакции

Реакции нуклеофильного замещения можно разделить на два типа: бимолекулярные и мономолекулярные. Ингольд предложил нуклеофильное бимолекулярное замещение обозначать символом

S_N2 [где *S* — substitution (замещение); *N* — nucleophyl; 2 — бимолекулярный механизм], а нуклеофильное замещение, протекающее по типу мономолекулярной реакции, обозначать символом S_N1.

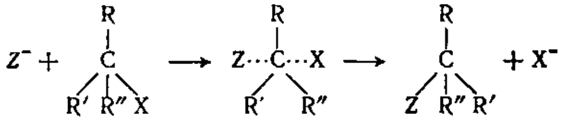
Нуклеофильный реагент Z, имеющий хотя бы одну неподеленную пару электронов, приближаясь к реагирующей молекуле R—X со стороны, противоположной замещающей группе X, которая обладает электроноакцепторными свойствами, вызывает ослабление, разрыхление и растягивание связи R—X. Группа X обычно электроотрицательна и несет заряд δ. Происходящий процесс может быть в общем виде записан как бимолекулярный процесс

$$Z^- + \overset{\delta+}{R}\!-\!\overset{\delta-}{X} \longrightarrow \overset{\delta-}{Z}\cdots\overset{\delta+}{R}\cdots\overset{\delta-}{X} \longrightarrow Z\!-\!R + X^-$$

Присоединение Z^- с образованием активированного комплекса и отрыв X^- происходят одновременно, поэтому процесс является синхронным. Примером такого типа реакции может служить гидролиз алкилхлоридов: $OH^- + RCl \rightarrow ROH + Cl^-$. К такому же типу реакций относятся этерификация и омыление эфиров, амидирование, образование простых эфиров, синтез нитрилов по Кольбе, реакция Манниха.

Реагирующим веществом может быть не только анион Z^-, но и полярная молекула, тогда Z^- будет обозначать ее отрицательный конец.

Бимолекулярный механизм в случае, если одна из реагирующих молекул содержит асимметрический атом, может привести к возникновению оптического антипода. Например, если молекула содержит асимметрический атом углерода и атака реагента происходит по этому атому, схему реакции можно представить в виде



Это явление называется *вальденовским обращением* по имени открывшего его известного химика.

Учитывая строение активированного комплекса, можно считать, что бимолекулярные реакции нуклеофильного замещения протекают по ассоциативному механизму.

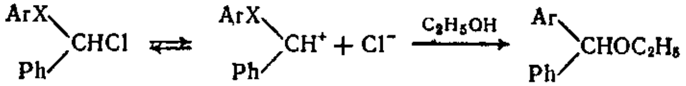
Реакции нуклеофильного замещения, протекающие по мономолекулярному механизму, протекают в две стадии: 1) медленную диссоциацию молекулы RX на ионы: $RX \rightarrow R^+ + X^-$ и 2) быструю реакцию положительного иона R^+ с нуклеофильным реагентом: $R^+ + Z^- \rightarrow R - Z$.

Первая стадия определяет скорость всей реакции. Реакция протекает в две стадии асинхронно. Поэтому, если скорость реакции, протекающей по механизму S_N2, оказывается прямо пропорциональной концентрации Z^- и RX, скорость реакции, протекающей по механизму S_N1, оказывается пропорциональной только концен-

трации RX, т. е. реакция имеет первый порядок. Реакция диссоциации молекулы RX на ионы часто протекает с участием молекул растворителя, но, так как концентрация растворителя велика, реакция в действительности псевдомономолекулярная.

При механизме S_N1, если один из участников реакции оптически активен, в результате реакции получается рацемическая смесь. Например, при гидролизе алкилгалогенида R(R′)(R″)CX, имеющего три разных заместителя, по механизму S_N1 образуется ион $CR(R')(R'')^+$ плоской конфигурации. При реакции его с молекулами воды или ионом гидроксила вероятность атаки этого иона с каждой стороны одинакова, поэтому образующийся спирт R(R′)(R″)COH является рацемической смесью. Однако такая рацемизация может быть и не совсем полной. Например, если анион X^- еще не успел отойти от молекулы, он экранирует и затрудняет подход группы Z^-.

Реакции, протекающие по механизму S_N1, можно рассматривать как реакции, протекающие по диссоциативному механизму. Примером реакции с S_N1-механизмом может быть реакция сольволиза бензилгидрохлоридов:



Сильное влияние на константу скорости реакций замещения может оказывать растворитель. Последний сольватирует реагирующие молекулы и ионы и тем самым изменяет скорости реакций. Если реагирующая частица — ион, то при переходе к более полярному растворителю скорость реакции S_N2 будет падать. Если реагирующий агент — молекула, то при образовании переходного состояния полярность системы возрастает, поэтому более полярные растворители будут способствовать образованию такой структуры и скорость реакции будет больше. В случае реакций, протекающих по механизму S_N1, увеличение полярности растворителя способствует сольволитическому распаду исходной молекулы на ионы и, следовательно, реакции замещения. Это приводит к тому, что скорость реакции будет возрастать. По типу воздействия на химические реакции растворители можно грубо разделить на три группы:

1) нуклеофильные: эфир, диоксан, ацетон, диметилформамид, диметилсульфоксид, нитрометан, пиридин;

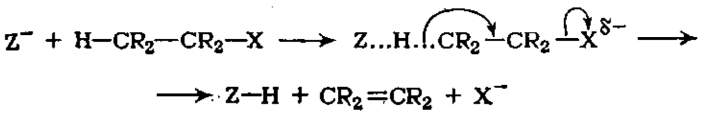
2) электрофильные: $AlCl_3$, BCl_3, $ZnCl_2$, HF, BF_3;

3) растворители со смешанными свойствами: вода, спирты, карбоновые кислоты, аммиак, амины.

Для окончательного решения, по какому механизму протекает реакция замещения, нельзя ограничиваться только кинетическим исследованием реакции, а необходимо привлекать дополнительные сведения о стереохимии продуктов, о влиянии заместителей и растворителей, изотопических эффектах, поведении меченых атомов. Нередки случаи, когда реакция в зависимости от растворителя

или природы заместителя протекает то по механизму S_N2, то по S_N1.

Реакции нуклеофильного замещения часто сопровождаются отщеплением. Эти реакции, по Ингольду, делятся на два типа: протекающие по бимолекулярному механизму E_2 (E — elimination) и по мономолекулярному E_1. Бимолекулярный механизм сводится к образованию активированного комплекса из реагирующих частиц, т. е. соответствует ассоциативному процессу



Примером может служить реакция щелочного расщепления алкиламмония

$$OH^- + HCH_2CH_2{-}\overset{+}{N}(CH_3)_3 \longrightarrow H_2O + CH_2{=}CH_2 + N(CH_3)_3$$

Мономолекулярный, или диссоциативный, механизм включает медленную стадию реакции образования ионов и последующую быструю реакцию с отщеплением иона, например:

$$H-CR_2-CR_2-X \longrightarrow H-CR_2-CR_2^+ + X^-$$
$$H-CR_2-CR_2^+ \longrightarrow CR_2{=}CR_2 + H^+$$

По нуклеофильному типу протекают и некоторые реакции присоединения по двойной связи. Обычно местом нуклеофильной атаки являются атомы углерода, связанные кратными связями с гетероатомами: $>C=O$, $-C\equiv N$, $>C=N-$, или азота или серы $-N=O$, $-SO_2$. Реакция присоединения протекает тем быстрее, чем сильнее поляризована двойная связь.

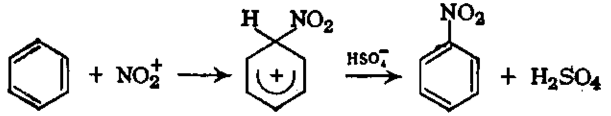
Реакции нуклеофильного замещения характерны и хорошо изучены для неорганических координационных соединений и для органических соединений алифатического ряда.

§ 10. Электрофильные реакции

Нитрование бензола является типичной реакцией электрофильного замещения. Бензол нитруется смесью азотной и серной кислот. Экспериментально показано, что в этой смеси образуются ионы нитрония по реакции

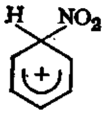
$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

Ионы нитрония реагируют с бензолом, приводя к образованию промежуточного положительно заряженного активированного комплекса, который реагирует с анионом HSO_4^- и образует нитробензол и серную кислоту по уравнению

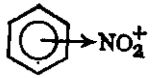


Тот факт, что вторая стадия этой реакции не является лимитирующей, подтверждается результатами исследования нитрования нитробензола, атомы водорода в котором заменены на дейтерий. Скорости реакции отщепления протона и дейтерия должны быть существенно различными. Однако опыт показал, что скорость реакции практически одинакова для обычного нитробензола и полностью дейтерированного нитробензола. Нитробензол был выбран потому, что он лучше растворим в смеси серной и азотной кислот, поэтому процесс не лимитируется скоростью растворения. Энергия образования связи $C—NO_2$ в промежуточном активированном комплексе используется на разрушение связи C—H. Однако в действительности механизм реакции нитрования, по-видимому, является более сложным.

При взаимодействии бензола с ионом нитрония может образоваться не только σ-комплекс (*а*)



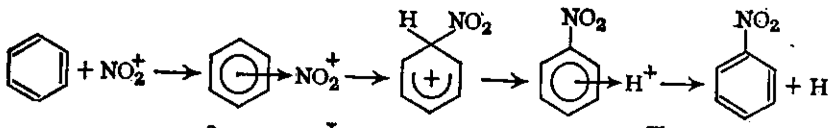
а



б

(в нем возникает связь H и NO_2^+ с атомом углерода кольца, а положительный заряд распределяется по остальным пяти атомам кольца с участием их π-орбиталей), но и π-комплекс (*б*), являющийся результатом взаимодействия π-системы кольца с положительным ионом NO_2^+ Для того чтобы из π-комплекса образовался σ-комплекс, необходимо преодолеть энергетический барьер, так как в σ-комплексе реагент ковалентно связан с атомом углерода. При образовании π-комплекса система π-электронов бензольного кольца претерпевает незначительные изменения и ароматическая природа сохраняется, в то время как в σ-комплексе π-связи охватывают только пять атомов углерода, вследствие чего ароматичность системы нарушается. Возникает стремление к восстановлению симметрии π-электронного облака через образование π-комплекса, что и достигается путем отщепления иона водорода и образования устойчивой молекулы нитробензола.

Таким образом, механизм реакции нитрования бензола надо записать следующим образом:

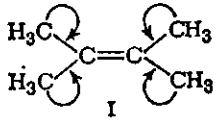


π-комплекс I σ-комплекс π-комплекс II

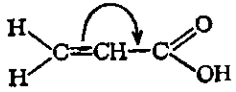
Другими изученными реакциями электрофильного замещения являются многие реакции дейтерообмена, галогенирования кетонов в щелочной среде, нитрозирования карбонилсодержащих со-

единений азотистой кислотой, реакция сульфирования, алкилирования, ацетилирования, хлорметилирования, азосочетания, метилирования, деалкилирования водородом, амидирования гидроксиламином, галогенирования и др.

Присоединение по двойной углерод-углеродной связи протекает как результат электрофильной атаки π-электронного облака молекулы. Повышение электронной плотности связи ускоряет, а снижение затрудняет протекание реакции. Например, присоединение брома в присутствии воды к тетраметилэтилену I



I

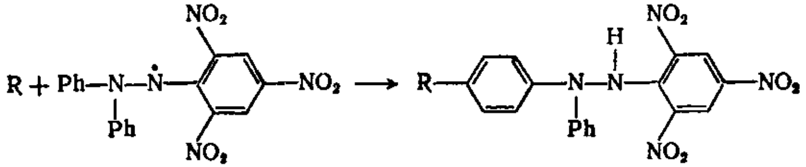


II

идет в 14 раз скорее, чем присоединение к акриловой кислоте II и в 33 раза медленнее, чем к этилену. Можно предполагать, что присоединение галогена к двойной связи проходит через образование π-комплекса.

§ 11. Радикальные реакции

Большое число реакций (нуклеофильных и электрофильных) в растворах протекают по гетеролитическому пути, являясь процессами смещения или передачи пары электронов. Однако в растворе возможны и гомолитические реакции, когда одна или несколько электронных пар в молекуле разделяются и образуются свободные радикалы. Свободные радикалы обладают парамагнитными свойствами и могут быть обнаружены методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Хорошим химическим индикатором на свободные радикалы является дифенилпикрилгидразил, окрашенный в фиолетовый цвет. Взаимодействуя со свободными радикалами, дифенилпикрилгидразил обесцвечивается: происходит реакция рекомбинации радикалов по уравнению



Реакции с участием радикалов, как уже говорилось, часто протекают в газовой фазе, но они могут происходить и в растворах, особенно если растворитель неполярен. В растворах возможно образование долгоживущих радикалов. Например, гексафенилэтан в бензоле образует раствор, окрашенный в желтый цвет, легко реагирует с кислородом, образуя трифенилметилпероксид, а с иодом образует трифенилметилиодид. Раствор гексафенилэтана

в бензоле парамагнитен. Все это позволяет считать, что гексафенилэтан в растворе диссоциирует на радикалы трифенилметила

$$Ph_3C:CPh_3 \rightleftharpoons Ph_3C\cdot + \cdot CPh_3$$

Интересно, что энергия связи С—С гексафенилэтана составляет 46,02 кДж/моль, в то время как в этане она равна 347,3 кДж/моль; длина связи С—С в гексафенилэтане больше, чем в этане, на 0,004 нм.

Радикалы могут образоваться не только при разрыве связей С—С, но и других. Так, нагревание растворов тетрафенилгидразинов в неполярных растворителях приводит к образованию несколько менее устойчивых, чем радикалы трифенилметила, окрашенных в зеленый цвет радикалов дифениламина

$$2Ph_2NH \xrightarrow{KMnO_4} Ph_2N:NPh_2 \rightleftharpoons Ph_2N\cdot + \cdot NPh_2$$

Свободные радикалы могут образоваться при разложении различных пероксидов, например, при разложении бензоилпероксида:

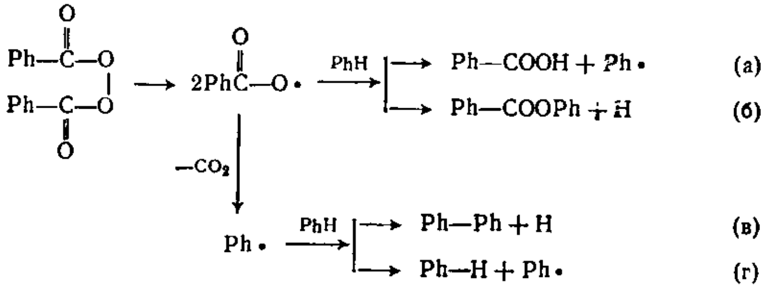
$$Ph{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}Ph \longrightarrow Ph{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O\cdot + \cdot O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}Ph$$

Нестабильность такой молекулы частично объясняется тем, что она представляет собой совокупность двух диполей, обращенных друг к другу отрицательными концами. Введение электронодонорных групп в бензольные кольца приводит к понижению устойчивости соединения, т. е. к способности разложения в более мягких условиях. Наоборот, введение электроноакцепторных групп приводит к увеличению устойчивости по сравнению с устойчивостью незамещенного соединения.

Уже при комнатной температуре растворы бензоилпероксида выделяют CO_2 по реакции

$$Ph{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O\cdot \longrightarrow Ph\cdot + CO_2$$

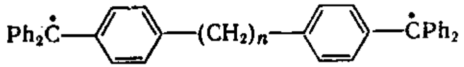
Таким образом, в растворе появляется два типа радикалов, которые могут вступать в реакцию как с исходным бензоилпероксидом и растворителем, так и между собой. В бензольном растворе возможны следующие реакции:



Опыт показывает, что основной реакцией является реакция (а). Кроме этих первичных реакций возможны реакции радикалов

PhCOO• и Ph• с продуктами реакций (а), (б) и (в), а также реакции бензоатных и фенильных радикалов с неразложившимся бензоилпероксидом, что приводит к образованию радикалов $XC_6H_4COO\cdot$ и $XC_6H_4\cdot$ и к получению из них новых продуктов.

Под действием света и излучений высокой энергии в растворах могут получаться и низкомолекулярные короткоживущие радикалы, приводящие к цепным реакциям. При определенных условиях в молекуле может образоваться два неспаренных электрона, т. е. такая молекула будет бирадикалом. Бирадикалом является атом кислорода, который имеет два неспаренных электрона, радикал метилен $:CH_2$. Бирадикалы могут быть и сложного строения с большой молекулярной массой, например



К бирадикалам можно отнести карбены — нестойкие соединения двухвалентного углерода, имеющие два свободных электрона.

§ 12. Реакции передачи электрона

Окислительно-восстановительные реакции между ионами в растворах обычно рассматривают как реакции переноса электронов. Потеря электрона называется окислением, а присоединение электрона — восстановлением. Однако существует целый ряд реакций, которые, являясь окислительно-восстановительными реакциями, тем не менее не связаны с процессами переноса электрона и являются реакциями переноса атомами или группы атомов. Например, ион двухвалентного железа может вести себя как восстановитель при переносе атома водорода из гидратной оболочки к восстанавливаемому веществу (субстрату):

$$Fe(H_2O)_6^{2+} + R \longrightarrow Fe(H_2O)_5OH^{2+} + RH$$

Ион трехвалентного железа может передать радикал гидроксила субстрату по реакции

$$Fe(H_2O)_6^{3+} + R \longrightarrow Fe(H_2O)_5^{2+} + H^+ + ROH$$

Реакции переноса положительной группы или атома можно рассматривать как реакции, эквивалентные присоединению электрона, т. е. как реакции восстановления, а реакции, связанные с переносом отрицательной группы или атома,— как эквивалентные потере электрона, т. е. окислению. В первой реакции гидратированный ион двухвалентного железа выступает как восстановитель, а во второй реакции гидратированный ион трехвалентного железа — как окислитель.

При реакциях переноса электрона, как и в случаях переноса атомов, образуются вполне определенные переходные структуры (активированные комплексы), способствующие реакции окисления — восстановления.

Переход электрона от одного иона к другому в растворе не может происходить при средних энергиях реагирующих ионов, так как согласно принципу Франка — Кондона процесс перехода электрона более быстрый, чем изменение расположения ядер. Предположим, что переход электрона осуществляется между ионами со средней энергией, тогда возникшие в результате окислительно-восстановительной реакции ионы должны обладать избыточной энергией. Расстояния между ядрами в них не будут соответствовать минимуму потенциальной энергии. Например, при реакции аква-ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} должны будут образовываться возбужденные ионы. Исходные ионы со средней энергией гидратированы молекулами воды, находящимися на расстояниях, которые соответствуют минимальным значениям потенциальной энергии; эти расстояния не должны, по принципу Франка — Кондона, измениться в результате перехода электрона, т. е. происходящий процесс можно записать уравнением

$$Fe(H_2O)_6^{3+} + Fe(H_2O)_6^{2+} \longrightarrow Fe^*(H_2O)_6^{2+} + Fe^*(H_2O)_6^{3+}$$

(звездочкой обозначены возбужденные аква-ионы железа).

Возбужденные ионы должны передать избыточную энергию молекулам среды: этот процесс будет сопровождаться выделением тепла:

$$Fe^*(H_2O)_6^{3+} + Fe^*(H_2O)_6^{2+} \longrightarrow Fe(H_2O)_6^{3+} + Fe(H_2O)_6^{2+} - \Delta H$$

Таким образом, полный процесс должен характеризоваться выделением тепла, что является нарушением закона сохранения энергии. Поэтому процесс передачи электрона между ионами, имеющими среднюю энергию, исключен.

Передача электрона возможна только между ионами, у которых гидратные оболочки перестроены так, что расстояния между ядрами близки к их будущему новому состоянию, наступающему после переноса электрона. При этом должен быть преодолен некоторый потенциальный барьер. В переходном состоянии будут только такие предварительно подготовленные ионы. Эта подготовка происходит за счет передачи энергии при столкновениях и за счет электростатического взаимодействия ионов с молекулами растворителя. Дополнительное количество энергии может получаться вследствие экзотермичности процесса образования активированного комплекса. Кроме того, процесс передачи электрона возможен только в том случае, если не происходит изменения спина электрона.

Из-за наличия туннельного эффекта перенос электрона может осуществляться и при расстояниях, значительно превосходящих те, которые соответствуют фактическому расстоянию столкновения реагирующих частиц.

Квантовомеханические расчеты показывают, что одновременная передача двух или большего числа электронов маловероятна, хотя некоторые реакции позволяют предполагать одновременный

перенос двух электронов, например, в реакции $Hg + Tl^{3+} \rightarrow Hg^{2+} + Tl^{+}$.

Переходу электрона между ионами, имеющими одинаковый знак заряда, способствуют ионы противоположного знака. Противоположно заряженный ион внедряется между ионами одного знака и уменьшает отталкивание. При этом образуется так называемый мостиковый комплекс. Мостик может образовывать общая молекула растворителя.

Например, в железохромовой системе мостиком может служить молекула воды

$$Fe^{3+} \ldots H_2O \ldots Cr^{2+}$$

Из опыта известно, что передача электрона между ионами двух- и трехвалентного железа ускоряется в присутствии серной кислоты. По-видимому, передача электрона происходит по мостиковой схеме. Ион HSO_4^- связывается с гидратированным ионом двухвалентного железа, образуя ион $[(H_2O)_5Fe^{II}OSO_3H]^+$, а ион SO_4^{2-} — с гидратированным ионом трехвалентного железа, образуя ион $[(H_2O)_5Fe^{III}OSO_3]^+$.

Активированный комплекс, который образуют эти ионы, содержит в качестве мостика протон. Передача этого протона эквивалентна передаче электрона в том же направлении. Схему протекающей реакции через переходное состояние мостикового типа можно записать следующим образом:

$$[(H_2O)_5Fe^{II}OSO_3H]^+ + [(H_2O)_5Fe^{III}OSO_3]^+ \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [(H_2O)_5Fe^{II}OSO_3 \ldots H \ldots O_3SOFe^{III}(H_2O)_5]^{2+} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [(H_2O)_5Fe^{III}OSO_3]^+ + [(H_2O)_5Fe^{II}OSO_3H]^+$$

Следует заметить, что данных для окончательного решения о механизме процесса окисления — восстановления не всегда бывает достаточно, и одна и та же реакция может быть объяснена и переносом электрона, и переносом атома по схеме, рассмотренной ранее.

Другим механизмом передачи электрона является образование так называемого *внешнесферического комплекса* без изменения числа и природы групп, соединенных с каждым ионом. При этом возможна передача электрона сначала молекулам растворителя, а затем от них к иону.

В некоторых случаях в растворителях может возникать сольватированный электрон. Гидратированный электрон имеет малое время жизни — порядка нескольких сот микросекунд. Например, окисление Ru^{II} в кислой среде водой, по-видимому, протекает по схеме

$$Ru^{2+} \longrightarrow Ru^{3+} + e^-_{aq}$$

$$e^-_{aq} + H^+ \longrightarrow H$$

$$2H \longrightarrow H_2$$

Первая реакция медленная и определяет скорость реакции окисления двухвалентного рутения. Такие процессы — пример передачи электрона через молекулы растворителя. Сольватированный электрон играет большую роль в радиационно-химических процессах. Реакции с его участием будут рассмотрены в гл. XI § 9.

§ 13. Сопряженные реакции

Сопряженными называют такие одновременно идущие реакции, одни из которых могут идти в отсутствие других, а эти последние не могут протекать в отсутствие первых.

Например, кислород легко окисляет Na_2SO_3, но не окисляет Na_2HAsO_3, если эти вещества взяты порознь; если же взять их смесь, то оба они легко окисляются кислородом. Таким образом, протекание в системе реакции окисления Na_2SO_3 вызывает реакцию окисления Na_2HAsO_3. Или, например, пероксид водорода окисляет соль железа(II), но не взаимодействует с иодистым водородом в водном растворе; если же к смеси сульфата железа(II) прибавить иодистый водород, то одновременно с реакцией окисления $FeSO_4$ происходит окисление и иодистоводородной кислоты.

Раствор индиго под действием кислорода не обесцвечивается, но если к раствору прибавить бензальдегид, то последний окисляется кислородом до бензойной кислоты, одновременно индиго окисляется в изатин, и раствор обесцвечивается.

Таким образом, сопряженные реакции — это системы как минимум двух протекающих в одной фазе реакций, из которых одна зависит в своем течении от другой; самопроизвольная (первичная) реакция обусловливает или ускоряет своим течением несамопроизвольный (вторичный) процесс. Такое явление получило название *химической индукции.*

Следовательно, в простейшем случае сопряжение реакции можно записать в виде схемы:

1) A + B (первичная реакция)

2) A + C (вторичная реакция)

Вещество, участвующее как в первичной, так и во вторичной реакциях (A), называют *актором.* Вещество, которое участвует только в первичной реакции (B) и своим взаимодействием с актором вызывает вторичный процесс, называют *индуктором.* Вещество, которое входит лишь во вторую реакцию (вещество C) и таким образом воспринимает эффект первичной реакции, называют *акцептором.* При химической индукции, в отличие от катализа, концентрация всех первоначальных веществ в результате процесса уменьшается.

Сопряжение реакций возможно только в том случае, если промежуточные вещества первой реакции являются исходными во второй. Промежуточное вещество служит связующим звеном первичного и вторичного процессов и обусловливает их общее течение. Например, бромноватая кислота $HBrO_3$ непосредственно окисляет H_2SO_3, но не окисляет H_3AsO_3. Однако если взять смесь сернистой и мышьяковистой кислот, то бромноватая кислота окисляет их обеих. Это можно объяснить, рассматривая ход реакции окисления сернистой кислоты по стадиям:

$$HBrO_3 + H_2SO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + HBrO_2$$
$$HBrO_2 + H_2SO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + HBrO$$
$$HBrO + H_2SO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + HBr$$

Возникающие в результате этих реакций промежуточные вещества $HBrO_2$ и $HBrO$ окисляют мышьяковистую кислоту.

Важной величиной, характеризующей сопряженные реакции, является *фактор индукции*, введенный Н. А. Шиловым, многое сделавшим в изучении этого типа реакций. Фактор индукции определяется отношением

$$I = \Delta c_{акц}/\Delta c_{инд} \tag{48}$$

где $\Delta c_{акц}$ — убыль концентрации акцептора; $\Delta c_{инд}$ — убыль концентрации индуктора.

Так как участие в реакции индуктора приводит к появлению в системе промежуточного продукта, вызывающего вторую реакцию (превращения акцептора), то фактор индукции можно определить еще так:

$$I = \frac{\text{убыль исходного продукта}}{\text{убыль промежуточного продукта}} \tag{49}$$

В зависимости от значения фактора индукции можно различать три типа сопряженных реакций.

1. Если в результате индуцированной реакции будет происходить частичная регенерация индуктора или промежуточного вещества, то тем большее количество исходного вещества (акцептора) будет вступать в реакцию и, следовательно, тем больше будет фактор индукции. В предельном случае, когда промежуточный продукт будет регенерироваться нацело, знаменатель выражения (49) обратится в нуль и фактор индукции станет равным бесконечности $I = \infty$. Такого типа процесс будет стационарным. На практике таким процессам, как мы увидим далее, соответствуют каталитические процессы и неразветвленные цепные процессы.

2. Если в результате реакции концентрация индуктора или промежуточного продукта убывает, то, очевидно, процесс будет затухающим, т. е. будет идти с уменьшением скорости. В этом случае $I > 0$.

3. Если же концентрация индуктора или промежуточного продукта в результате реакции возрастает, то наблюдается явление *самоиндукции*, характеризующееся начальным самоускорением. Этому типу процессов соответствуют самоиндуктивные процессы, протекающие с начальным ускорением, и, как увидим ниже, разветвленные цепные процессы. В этом случае фактор индукции будет отрицательным $I < 0$.

Явление химической индукции интересно в том отношении, что свободная энергия, выделяющаяся при самопроизвольной реакции,

в которой участвует индуктор, может компенсировать затрату работы, необходимую для образования веществ с бо́льшим запасом свободной энергии. Такой является изученная Н. А. Шиловым самопроизвольная реакция окисления трехокиси мышьяка бромноватой кислотой. Чтобы реакция окисления As_2O_3 бромноватой кислотой была *возможна, необходимо присутствие в системе бромистого водорода.* При подкислении смеси $HBrO_3$ и As_2O_3 слабой кислотой реакция практически не идет. Только при большой концентрации водородных ионов оказывается возможным образование бромистого водорода по реакции

$$3As_2O_3 + 2HBrO_3 \longrightarrow 3As_2O_5 + 2HBr \qquad (а)$$

В начале реакции образуется очень мало бромистого водорода, но потом реакция окисления As_2O_3 самоускоряется под влиянием возрастающего количества HBr. Скорость реакции достигает максимума, когда половина всего количества бромноватой кислоты оказывается восстановленной.

Под действием возникшего бромистого водорода происходят следующие реакции, приводящие к регенерации HBr:

$$HBrO_3 + HBr \longrightarrow HBrO_2 + HBrO \qquad (б)$$

$$4HBr + HBrO + HBrO_2 \longrightarrow 3Br_2 + 3H_2O \qquad (в)$$

$$2Br_2 + As_2O_3 + 2H_2O \longrightarrow As_2O_5 + 4HBr \qquad (г)$$

В реакциях (б) и (в) происходит потребление бромистого водорода, а в реакции (г) его регенерация, что открывает возможности повторения реакций (б) и (в).

Как видно из этой системы реакции, пяти вошедшим в реакцию молекулам HBr соответствует появление в результате процесса шести молекул HBr. Таким образом, процесс должен идти с самоускорением. Весь процесс окисления As_2O_3 происходит за счет трех реакций (б), (в) и (г). Что касается реакции (а), то она протекает очень медленно, но является необходимой для развития процесса. Эту реакцию можно рассматривать как реакцию зарождения процесса, а реакции (б), (в) и (г) как реакции развития процесса.

Реакция (б) протекает медленно, но быстрее, чем реакция (а), и определяет скорость всего процесса в целом, реакции (в) и (г) протекают быстро.

Таким образом, мы видим, что под действием индуктора являющегося слабым окислителем, возникают более энергичные окислители, которые проводят процесс окисления очень быстро. В этом заключается принципиальное отличие самоиндуктивных сопряженных процессов и, как увидим дальше, цепных процессов от каталитических и автокаталитических. В каталитических процессах имеется только один тип ускорителя — катализатор. Он является не только конечным, но и исходным продуктом, так как с самого начала вводится в реакцию. В ходе самоиндуктивного сопряженного процесса индуктор возникает из исходных продуктов и вызывает появление очень активных химических продуктов, которые

«моментально» вступают в реакции и осуществляют такие реакции, которые без них были бы невозможны. Интересно, что молекулы промежуточных продуктов HBr, HBrO, $HBrO_2$ являются частями исходной молекулы $HBrO_3$. Необходимая для их возникновения работа обеспечивается за счет химической индукции.

Вследствие того, что медленная реакция (б) бимолекулярна, ее скорость прямо пропорциональна произведению концентраций бромистого водорода и бромноватой кислоты. Эта реакция определяет скорость процесса окисления триоксида мышьяка и, следовательно, его кинетическое уравнение. Поэтому можно написать

$$\partial[As_2O_5]/\partial t = k_1\,[HBr]\,[HBrO_3] \qquad (50)$$

Обозначим начальную концентрацию $HBrO_3$ через c_0, а через c — ее восстановленное количество, т. е. количество образовавшегося бромистого водорода. Концентрация образовавшегося пентаоксида мышьяка, очевидно, будет пропорциональна концентрации образующегося бромистого водорода

$$\partial\,[As_2O_5]/\partial t = a\,\partial\,[HBr]/\partial t \qquad (51)$$

где a — коэффициент пропорциональности.

Поэтому выражение (50) можно переписать в виде

$$\partial c/\partial t = kc\,(c_0 - c) \qquad (52)$$

(k из-за коэффициента пропорциональности имеет иное числовое значение, чем k_1). Из выражения (52) легко найти, при каком количестве прореагировавшей бромноватой кислоты будет наблюдаться максимум скорости реакции. Дифференцируя выражение (52) по концентрации и приравнивая производную нулю, получим

$$c = c_0/2 \qquad (53)$$

что соответствует опытным данным, полученным Шиловым.

Уравнение (52) является приближенным. Оно не может описывать начальных стадий процесса, так как если $c = 0$, то процесс вообще не может начаться. Константа k в этом уравнении не имеет физического смысла, который ей свойствен в обычных кинетических формулах. Она не выражает начальной скорости процесса при единице концентрации. Это происходит потому, что при выводе уравнения (52) не учтена реакция (а), с помощью которой зарождается промежуточный продукт HBr и которая приводит к реакциям развития процесса реакции (б), (в) и (г).

Если учесть, что процесс может начаться, когда в системе возникнет некоторое, хотя и очень небольшое количество индуктора, или, что то же самое, при условии ввода в систему «затравки» в виде HBr, то, обозначая эту небольшую концентрацию HBr через c_0', запишем уравнение (52) в виде

$$\partial c/\partial t = k\left(c_0' - c\right)(c_0 - c) \qquad (54)$$

Интегрируя это уравнение, получим

$$t = \frac{1}{k(c_0' + c_0)} \ln \frac{c_0' + c}{b(c_0 - c)}$$

где

$$b = c_0'/c_0$$

Если $c \gg c_0'$, а $c_0 \gg c$ то, пренебрегая малыми величинами, находим

$$t = \frac{1}{kc_0} \ln \frac{c}{c_0 b} \qquad (56)$$

откуда

$$c = \alpha e^{t/\tau}$$

где

$$\alpha = c_0 b \qquad \tau = 1/kc_0$$

Из этого приближенного выражения видно, что при $t = \tau$ количество конечного продукта возрастает в e раз.

Сопряженные реакции широко распространены в природе. В очень многих случаях мы имеем дело с одновременно протекающими химическими процессами (это особенно характерно для биохимических процессов), и только в редких случаях они протекают независимо друг от друга. Однако из-за больших трудностей обнаружения промежуточных реакционноспособных частиц, возникающих в ходе процесса, механизм сопряженных реакций пока изучен крайне недостаточно. Общая теория сопряженных процессов, разработанная Шиловым, может быть распространена и на процессы, получившие название цепных.

ГЛАВА VII

ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

§ 1. Основные понятия и примеры цепных реакций

Ряд химических реакций протекает таким образом, что вначале в системе образуются активные частицы, чаще всего свободные атомы и радикалы, которые из-за наличия свободных валентностей очень реакционноспособны. Они вступают в реакцию, в результате которой регенерируются. Таким образом, зарождение очень небольшого числа таких реакционноспособных частиц приводит к превращению большого количества исходных продуктов. Такие процессы обычно протекают циклически и называются *цепными*. Активная частица, регенерированная в конце цикла, дает начало новому циклу, в конце которого снова происходит регенерация активной частицы.

Типичным примером цепной реакции может служить реакция соединения хлора с водородом на свету. Если осветить на очень короткий промежуток времени (например, искрой) смесь газообразного хлора и водорода, то происходит взрывная реакция образования хлористого водорода. Это объясняется тем, что вслед за элементарным фотохимическим актом, заключающимся в разложении поглотившей свет молекулы хлора на атомы, как это экспериментально было доказано, продукты этой первичной реакции — атомы хлора — и продукты вторичной реакции — атомы водорода — вступают в длинную цепь реакций с молекулами хлора и водорода, не поглотившими света. Схема этой реакции, предложенная Нернстом, может быть записана так

1. $Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2Cl$ зарождение цепи*
2. $Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$ } развитие цепи
3. $H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl$ }

. . . .

4. $2Cl + S \longrightarrow Cl_2 + S$ } обрыв цепи
5. $2H + S \longrightarrow H_2 + S$ }

где S — удельная поверхность реакционного сосуда.

В этой схеме можно выделить три группы реакций. В первую группу входит первичная реакция диссоциации хлора под действием света — реакция зарождения цепи. Характерной особенностью реакции *1* является то, что она создает активные центры — атомы. Следует отметить, что активными центрами могут быть свободные атомы, как в рассматриваемой реакции, и радикалы или химически активные молекулы, обладающие избытком внутренней энергии.

Возникший атомный хлор может реагировать с молекулярным водородом, причем образуется атомный водород, который в свою очередь может реагировать с молекулярным хлором с образованием снова атомного хлора. Эта группа реакций, характеризуемая своей повторяемостью, называется *цепной реакцией*.

Таким образом, под влиянием инициирующей реакции *1* возникает совокупность следующих друг за другом циклов, называемая *цепью*

$$Cl \xrightarrow{H_2} H \xrightarrow{Cl_2} Cl \xrightarrow{H_2} H \xrightarrow{Cl_2} Cl \longrightarrow$$

Реакции (*4* и *5*) третьей группы, которые приводят к гибели активных частиц и при достаточной интенсивности — к прекращению цепной реакции, называются *реакциями обрыва*.

Число циклов от момента зарождения цепи до ее обрыва называют *длиной цепи*.

Известно, что рекомбинация атомов как бимолекулярный процесс в объеме невозможна, поскольку выделяющейся при образовании молекулы энергии достаточно для разрыва возникшей связи.

* Эта реакция может идти не только под действием света, но и, например, под действием тепла.

Для стабилизации возникающей молекулы необходимо присутствие третьей частицы, которой передается избыточная энергия. Такой третьей частицей могут быть или молекулы постороннего вещества, или стенки реакционного сосуда.

При малых давлениях активные центры гибнут на стенках, при высоких — происходит тримолекулярный обрыв. Например, $Cl + Cl + M \rightarrow Cl_2 + M$, $H + H + M \rightarrow H_2 + M$. В присутствии кислорода обрыв цепи может происходить по реакции $H + O_2 + M \longrightarrow HO_2^{\bullet} + M$ с последующей гибелью $HO_2^{\bullet}$ на стенках или по реакции $HO_2^{\bullet} + H \longrightarrow H_2 + O_2$.

Аналогичные процессы происходят и с атомами хлора. Поэтому для цепных реакций характерна зависимость скорости реакции от удельной поверхности реакционного сосуда, от наличия постороннего инертного вещества и от давления или концентрации реагирующих веществ, причем реакция протекает как взрывная только по достижении определенных значений давления (так называемые критические пределы взрывных давлений). Зависимость скорости реакции от диаметра сосуда и добавки инертных газов хотя и служит признаком цепной реакции, но этот признак не является необходимым. Например, в цепных реакциях, когда цепи зарождаются и гибнут на стенках, такая зависимость может и не наблюдаться.

Впервые мысль о возможности протекания химических реакций по механизму, который теперь называют цепным, была высказана Д. И. Менделеевым при объяснении им особенностей реакции окисления оксида углерода кислородом в присутствии паров воды. (*Менделеев Д. И.* Основы химии. 2-е изд. т. 1. М. — Л. Госхимтехиздат, 1932 г. с. 419, примечание 265).

Цепные процессы следует отличать от каталитических и автокаталитических, хотя развитие последних также носит циклический характер. Одно из основных отличий каталитических реакций от цепных заключается в отсутствии реакции зарождения цепи, так как один из компонентов промежуточных продуктов присутствует в числе исходных продуктов и носит название *катализатора*. Кроме того, для каталитических реакций не характерны реакции обрыва цепи.

Кроме такого различия цепных и каталитических реакций по числу и характеру элементарных звеньев, существует еще одно значительное: в цепных процессах одна реакция, протекающая самопроизвольно, т. е. с уменьшением энергии продуктов, может обеспечить энергией другие реакции, идущие с увеличением энергии.

Большую роль в цепных химических реакциях играют свободные атомы и радикалы. Благодаря наличию свободных валентностей эти активные центры реакции легко вступают в реакции с насыщенными молекулами, причем в результате этого взаимодействия всегда возникают новые радикалы. Периодическая регенерация свободных радикалов или атомов в ходе реакции и приводит к цепному механизму процесса. Несмотря на то что процесс образования свободного атома или радикала требует большой затраты

энергии, легкость взаимодействия свободных радикалов с насыщенными молекулами и регенерация при этом новых свободных радикалов приводят к тому что скорость цепного процесса может быть больше скорости простого нецепного процесса. Этим можно объяснить большую распространенность таких химических реакций.

Если в результате одного элементарного акта возникают два или более химически активные частицы, то такой процесс называется *разветвленным цепным процессом*. Число активных центров, а следовательно, и скорость процесса в начальный период времени будут лавинообразно нарастать до некоторого предела, когда израсходование исходного вещества начнет приводить к уменьшению скорости процесса.

Примером такого процесса могут явиться реакции сгорания углеводородов. Так, при окислении метана возможна реакция радикала $HO_2^{\bullet}$, возникающего при достаточно высоких температурах, с одним из первичных продуктов окисления — формальдегидом и кислородом, в результате которой образуются три радикала $\bullet OH$ по уравнению

$$HO_2^{\bullet} + H_2CO + O_2 \longrightarrow CO_2 + 3 \bullet OH$$

Если разветвление происходит при каждом акте реакции, то имеет место реакция с сильно разветвленными цепями (рис. 52, *а*). Примером такого типа реакции может служить реакция окисления водорода при низких давлениях и температурах около 900 °С. При этом в результате одного элементарного акта возникают два радикала, а в некоторых реакциях атомы с двумя ненасыщенными валентностями (—О—), которые, вступая в реакцию с молекулой, приводят к возникновению двух свободных радикалов. Реакции зарождения цепи для этого процесса следующие:

$$H + O_2 \longrightarrow \bullet OH + O$$
$$O + H_2 \longrightarrow \bullet OH + H$$
$$\bullet OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H$$

Разветвление может происходить не только в результате образования двух или большего числа атомов или радикалов при гибели одного, но и при реакциях возбужденной молекулы продукта с образованием атомов или радикалов. Эта реакция может быть или реакцией мономолекулярного распада этой возбужденной молекулы, или бимолекулярной реакцией ее с молекулой исходного вещества. Так, одна из реакций фторирования $R + F_2 \rightarrow RF + F$ настолько экзотермична, что возникающая молекула RF обладает энергией, превосходящей энергию связи R—F, поэтому молекула RF распадается по мономолеку-

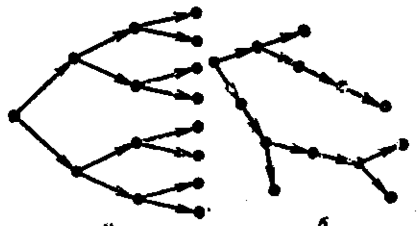


Рис. 52. Схема разветвленных цепных процессов.

лярному закону на радикал R и атом фтора, что приводит к разветвлению цепи.

При реакции фтора с метилиодидом происходят реакции

$$F + CH_3I \longrightarrow HF + \bullet CH_2I$$

$$\bullet CH_2I + F_2 \longrightarrow CH_2IF + F, \quad \Delta H = 323 \text{ кДж/моль}$$

Если в молекуле CH_2IF остается вся или значительная часть энергии, выделяющейся в результате реакции, то, поскольку энергия связи C—I много меньше теплоты реакции, возникшая активная молекула распадается на радикал $\bullet CH_2F$ и атом иода. Реакция фтора с метилиодидом протекает как сильно разветвленная цепная реакция.

Если разветвление происходит не при каждом элементарном акте реакции, а лишь изредка, то имеет место реакция с *редко разветвленной цепью*. Схема ее представлена на рис. 52, *б*. Примером такой реакции может быть реакция окисления водорода при высоких давлениях и температуре около 500 °С:

$$H + O_2 + M \longrightarrow HO_2^{\bullet} + M$$

$$HO_2^{\bullet} + H_2 \longrightarrow H_2O_2 + H \text{ и т. д.}$$

$$H + O_2 \longrightarrow \bullet OH + O$$

$$\bullet OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H$$

$$O + H_2 \longrightarrow \bullet OH + H$$

Реакция $H + O_2 \rightarrow \bullet OH + O$ идет в этих условиях медленнее, чем $H + O_2 + M \rightarrow HO_2^{\bullet} + M$, приводя к редким разветвлениям.

Иногда реакции становятся разветвленными за счет образования малоустойчивых молекул промежуточного продукта реакции, которые распадаются с образованием свободных радикалов. Такие реакции часто называют реакциями *с вырожденным разветвлением*. В этих случаях разветвления всегда редки. Примером может быть реакция окисления метана, протекающая по схеме

$$\bullet CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_3OO\bullet$$

$$CH_3OO\bullet + CH_4 \longrightarrow CH_3OOH + \bullet CH_3 \text{ и т. д.}$$

Возникающий пероксид может с небольшой долей вероятности распадаться с образованием свободных радикалов, что и приводит к вырожденному разветвлению, протекающему по следующей схеме:

$$CH_3OOH \longrightarrow CH_3O\bullet + \bullet OH$$

$$CH_3O\bullet + CH_4 \longrightarrow CH_3OH + \bullet CH_3$$

$$\bullet OH + CH_4 \longrightarrow \bullet CH_3 + H_2O$$

Пероксид может распадаться и другим путем, например:

$$CH_3OOH \longrightarrow CH_2O + H_2O$$

Если же в результате реакции возникновения цепи образуется свободный радикал или атом с одной свободной валентностью, то цепи будут неразветвленными, как мы это видели на примере реакции хлора с водородом.

Всякая реакция может идти как по механизму перегруппировки связей, так и по цепному с образованием и участием в процессе свободных атомов и радикалов. Вероятность цепного механизма больше, так как радикалы обладают большей реакционной способностью и при реакции одновалентного свободного радикала с молекулой свободная валентность не уничтожается, что обеспечивает развитие цепи.

Например, реакция распада ацетальдегида, протекающая в газовой фазе при температуре ~500 °С, может идти по молекулярному механизму непосредственного распада каждой отдельной молекулы с образованием метана и моноксида углерода

$$CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$$

и по цепному механизму с образованием свободных радикалов

$$CH_3CHO \longrightarrow \dot{C}H_3 + H\dot{C}O \text{ зарождение цепи}$$

$$\dot{C}H_3 + CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CH_3\dot{C}O \text{ развитие цепи}$$

$$CH_3\dot{C}O \longrightarrow \dot{C}H_3 + CO \text{ и т. д.}$$

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \longrightarrow C_6H_6 \text{ обрыв цепи}$$

Хотя детальный механизм этой реакции недостаточно изучен, все же опыт показывает, что реакция протекает по цепному механизму. Несмотря на очень малую скорость зарождения цепи, цепная реакция оказывается во много раз более быстрой, чем простая.

Другим примером, показывающим возможность протекания реакции по молекулярному или цепному механизму, является реакция образования галогеноводородов. Как мы выше видели, реакция образования хлористого водорода из молекулярных хлора и водорода протекает как типичная цепная реакция. В случае реакции брома с водородом вследствие эндотермичности реакции

$$Br + H_2 \longrightarrow HBr + H, \quad \Delta H = 62{,}8 \text{ Дж/моль}$$

длина цепей много меньше, чем в реакции хлора с водородом. Реакция иода с водородом протекает по молекулярному механизму, являясь типичным примером бимолекулярной реакции. Это происходит вследствие большой эндотермичности процесса

$$I + H_2 \longrightarrow HI + H, \quad \Delta H = 138{,}1 \text{ Дж/моль}$$

Образующиеся атомы иода рекомбинируют в молекулы, не успев вступить в реакцию с молекулярным водородом.

Цепными реакциями являются многие процессы окисления и горения, крекинга, полимеризации, галогенирования и др.

Опыт показывает, что при нагревании паров углеводородов особенно при низком давлении (~0,13—0,27 кПа или ниже) образуются свободные радикалы. Поэтому в основу объяснения кинетики крекинга углеводородов была положена идея цепного характера процесса с участием свободных радикалов, ибо схемы реакций с участием свободных радикалов хорошо согласуются

с опытными данными о выходах конечных продуктов различной природы.

Например, при крекинге пропана первые стадии процесса могут быть следующими:

$$CH_3CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3\dot{C}H_2 + \dot{C}H_3$$
$$CH_3\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_2CH_2 + H$$

После чего идут реакции с участием метильного радикала

$$CH_3CH_2CH_3 + \dot{C}H_3 \longrightarrow CH_4 + CH_3CH_2\dot{C}H_2$$
$$CH_3CH_2\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_2CH_2 + \dot{C}H_3 \text{ и т. д.}$$

и реакции с участием атома водорода

$$CH_3CH_2\dot{C}H_2 + H \longrightarrow H_2 + CH_3\dot{C}HCH_3$$
$$CH_3\dot{C}HCH_3 \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + H \text{ и т. д.}$$

Можно предположить и различные другие процессы. Но из приведенной схемы течения реакции вытекает правильное соотношение между количествами водорода, пропилена, метана и этилена, которые являются конечными продуктами термического крекинга пропана. Если предположить, что вероятность разрыва связи равна $\exp(-E/RT)$ (где E — энергия связи), то вычисления показывают, что продукты разложения пропана при 650 °С должны содержать по 19,5 % водорода и пропилена и по 20,5 % метана и этилена. Экспериментальные данные показывают, что при этом образуется 21—22 % водорода, 28—31 % метана и 47—50 % этилена и пропилена в сумме. Как видно, согласие расчетов с опытными данными хорошее. Несмотря на большую эндотермичность процесса образования свободных радикалов, которая соизмерима с энергией разрыва соответствующей связи, т. е. имеет порядок десятков кДж/моль, относительная легкость осуществления промежуточных звеньев делает цепной процесс значительно более выгодным, чем простой мономолекулярный распад по реакциям

$$C_3H_8 \longrightarrow C_3H_6 + H_2$$
$$C_3H_8 \longrightarrow CH_4 + C_2H_4$$

Интересно отметить (подробно это будет показано ниже), что цепная схема течения реакции термического разложения углеводородов приводит во многих случаях к уравнению кинетики, соответствующему реакции первого порядка.

Большое практическое значение имеют цепные реакции полимеризации. В целом ряде случаев они протекают с участием свободных радикалов. Такая полимеризация получила название *радикальной.*

Свободные радикалы, которые вначале возникают при распаде инициаторов, входят в состав молекулы полимера в виде конечных групп. При этом цепи имеют вещественный характер. Длина цепи

равна числу мономерных звеньев в молекуле полимера. Обрыв таких вещественных цепей приводит к завершению процесса образования макромолекул. Обрыв цепи может происходить в результате столкновения реагирующей цепи с радикалом, вследствие чего насыщаются свободные валентности. Столкновение радикалов может привести к обрыву цепи из-за перехода атома водорода одной реагирующей цепи к другой, в результате чего прекращается рост обеих молекул, так как у одной молекулы возникает двойная связь, а другая становится насыщенной. Обрыв цепи может быть следствием столкновения растущего радикала с молекулами растворителя, мономера или полимера; в результате этого столкновения насыщается свободная валентность данного радикала и образуется новый свободный радикал, начинающий новую цепь реакций. Этот процесс называют *переносом цепи.* Перенос цепи может приводить к разветвлению цепи и образованию так называемых трехмерных полимеров.

Известно довольно большое число цепных реакций, которые могут быть инициированы в результате небольшого добавления веществ, способствующих образованию свободных радикалов, или в результате того, что эти вещества, распадаясь, сами образуют свободные радикалы, как это наблюдается в случае пероксидов при полимеризации, или в результате химических реакций инициатора с реагирующими веществами, как, например, ускорение реакции соединения хлора с водородом в темноте в присутствии паров натрия. Атомы натрия реагируют с молекулярным хлором с образованием насыщенной молекулы хлорида натрия и атомов хлора по реакции $Na + Cl_2 \rightarrow NaCl + Cl$.

Многие реакции окисления углеводородов протекают по цепному механизму с вырожденными разветвлениями и поэтому часто имеют большие периоды индукции, когда скорость реакции неизмеримо мала. В жидкой фазе (например, при окислении парафина) периоды индукции иногда достигают сотен часов. Прибавление к смеси небольшого количества оксидов азота уменьшает период индукции благодаря более быстрой генерации радикалов, возникающих в результате реакции оксидов азота с углеводородами. Оксиды азота достаточно вводить только в течение небольшого промежутка времени, чтобы реакция началась, а затем она развивается самостоятельно. Генерацию радикалов, как будет показано ниже, можно вызвать и действием различного типа излучений.

Реакции, инициированные добавлением веществ или воздействием излучений, способствующих появлению радикалов в системе, называются *индуцированными цепными реакциями.*

Возникновение радикалов не всегда сопровождается возникновением цепного химического процесса. Все зависит от реакционной способности возникающих радикалов и от теплового эффекта той реакции, в которую вступает радикал. Так, прибавление к смеси хлора с водородом кислорода способствует обрыву цепи. В присутствии кислорода атомы водорода вступают в реакцию

$H + O_2 + M \rightarrow HO_2\cdot + M$ (где M — любая частица), образуя малоактивный радикал $HO_2^{\cdot}$, неспособный продолжать цепь. Радикалы $HO_2^{\cdot}$ рекомбинируют в объеме или на стенках. Другим примером малоактивного радикала является аллильный радикал $\cdot CH_2 - CH = CH_2$, в котором свободная валентность сопряжена с двойной связью. Введение пропилена в смесь углеводородов, участвующих в цепных реакциях, приводит к обрыву цепи, так как пропилен, реагируя с активным радикалом, превращается в инертный аллильный радикал. Малоактивным радикалом является и NO. Радикал может оказаться малоактивным и тогда, когда реакция, в которую он вступает, заметно эндотермична. Примером может служить атом иода в реакции $H_2 + I$.

Для цепных реакций очень характерно явление отрицательного катализа веществами, соединяющимися с активными переносчиками реакции и вызывающими обрыв цепи.

Например, при распаде углеводородов активной частицей являются алкильные радикалы, которые могут реагировать с оксидом азота по уравнению $\cdot CH_3 + NO \rightarrow H_2O + HCN$. Эта реакция приводит к обрыву цепи и торможению реакций распада, что снижает скорость реакции в десятки раз.

Реакции окисления жидких углеводородов тормозятся фенолом, аминами и другими веществами, называемыми *ингибиторами*.

Шварц нашел, что при пиролизе органических веществ в потоке при низком давлении в большом избытке толуола образующиеся радикалы реагируют по схеме

$$R + C_6H_5CH_3 \longrightarrow RH + C_6H_5\dot{C}H_2$$

Бензильные радикалы рекомбинируют в молекулу дибензила. По количеству образовавшегося дибензила можно определить число образовавшихся радикалов, а анализируя продукты RH, идентифицировать первично образующиеся радикалы. Так как энергия активации термического разложения на радикалы, как уже было сказано, равна энергии связи, этот метод может служить способом определения энергий связей в органических молекулах.

Первичным процессом при таком пиролизе является распад исходных молекул RR′ на радикалы; вторичными процессами являются реакции взаимодействия этих радикалов с подвижными атомами водорода в метильной группе толуола. При этом образуются конечные продукты RH, R′H и дибензил в результате рекомбинации бензильных радикалов. Исчезновение радикалов R и R′ в результате взаимодействия с толуолом и малая активность бензильного радикала $\cdot CH_2C_6H_5$ делают маловероятным цепной механизм реакции. Поэтому из зависимости скорости реакции от температуры можно найти ее энергию активации, которая равна энергии связи R—R′. Этот метод имеет ограничения. Энергия диссоциации толуола на водород и бензильный радикал составляет 347,3 кДж/моль, поэтому энергия связи R—R′ должна быть существенно меньше (не менее чем на 41,8 кДж/моль) энергии диссоциации толуола по реакции $C_6H_5CH_3 \rightarrow \cdot CH_2C_6H_5 + H$. Только при

этом условии можно пренебрегать реакцией разложения толуола. Кроме того, необходимо, чтобы хотя бы один из радикалов был настолько высокоактивным, чтобы возникающие молекулы RH или R′H имели теплоту диссоциации больше чем 347,3 кДж/моль и, следовательно, являлись устойчивыми продуктами реакции.

Цепными реакциями являются реакции деления ^{233}U, ^{235}U и ^{239}Pu. В процессе деления ядра урана или плутония, вызванного захватом нейтрона, происходит выделение не только значительного количества энергии, то также и некоторого числа (от двух до трех) нейтронов. Эти нейтроны захватываются другими ядрами урана или плутония, которые при определенных условиях начинают делиться. Каждый нейтрон в свою очередь может вызвать деление одного ядра урана или плутония. Поэтому число нейтронов, возникающих в результате деления, возрастает в геометрической прогрессии. Таким образом, если бы преобладающее число нейтронов деления можно было бы использовать для новых актов деления, мы имели бы лавинообразное нарастание числа делящихся атомов и, следовательно, числа нейтронов и выделяющейся энергии, т. е. имели бы типичный разветвленный процесс, в котором роль промежуточного вещества играют нейтроны. Этот процесс и используется при получении атомной энергии.

§ 2. Длина цепи и ветви

Для характеристики цепных процессов важное значение имеет понятие длины цепи и длины ветви. *Длина цепи* равна числу реакций, возникающих вследствие первичного вступления в реакцию одной молекулы промежуточного продукта. Вступление одной молекулы промежуточного продукта в первую реакцию (или первый цикл) дает в среднем ω новых молекул промежуточного продукта. Вступив снова в реакцию, они дают ω^2 молекул того же продукта и т. д. В случае простых, неразветвленных цепных реакций ω может быть только меньше или равным единице. Таким образом, общее число реакций, т. е. длина цепи

$$l = 1 + \omega + \omega^2 + \omega^3 + \ldots = 1/1 - \omega \qquad (1)$$

Если $\omega = 1$, то вступление в реакцию одной активной частицы приводит к регенерации также одной активной частицы. Длина цепи при этом, как видно из выражения (1), равна бесконечности. Процесс является стационарным. Если же $\omega < 1$, то в результате вступления в реакцию одной активной частицы регенерируется меньше, чем одна. В этом случае, очевидно, процесс будет затухающим, и длина цепи при этом, как видно из равенства (1), будет больше единицы. Длину цепи можно определить и как отношение скорости образования продукта реакции к скорости первичной убыли активных частиц. Легко увидеть, что это определение согласуется с данным выше. Действительно, пусть за промежуток времени Δt образовалось Δa молекул конечного продукта. При этом имела место убыль Δn молекул промежуточного продукта.

Согласно последнему определению длина цепи равна

$$l = \Delta a / \Delta n \qquad (2)$$

Если процесс является цепным, то имеет место, хотя бы частично, регенерация промежуточного продукта, т. е.

$$\Delta n = \Delta n' - \Delta n'' \qquad (3)$$

где Δn — наблюдаемая убыль молекул промежуточного продукта; $\Delta n'$ — первичная убыль молекул того же продукта; $\Delta n''$ — количество регенерированных молекул промежуточного продукта.

Подставляя (3) в (2), получим

$$l = \Delta a / (\Delta n' - \Delta n'') \qquad (4)$$

Разделим числитель и знаменатель выражения (4) на $\Delta n'$ при этом

$$\Delta a / \Delta n' = 1 \qquad (5)$$

так как чаще всего одной погибшей молекуле промежуточного продукта соответствует образование одной молекулы конечного продукта.

Отношение

$$\Delta n'' / \Delta n' = \omega \qquad (6)$$

показывает количество молекул промежуточного продукта, возникающих в результате гибели одной молекулы промежуточного продукта. Подставляя (5) и (6) в (4), получим соотношение (1).

Для разветвленных цепных процессов $\omega > 1$, и, следовательно, выражение (1) к этому типу процессов неприменимо. Однако можно воспользоваться выражением (4). Так как для этого случая $\Delta n'' > \Delta n'$, то получим, что величина $l < 0$. Отрицательные значения l не имеют физического смысла, но они могут характеризовать наличие в системе разветвленного цепного процесса, протекающего с самоускорением.

Если ω больше единицы, то абсолютное значение величины l

$$|l| = 1/(\omega - 1) \qquad (7)$$

дает уже не длину цепи, а длину ветви, т. е. число первичных элементарных реакций, которые произойдут до момента разветвления, когда количество активного продукта возрастет на одну частицу. Это подтверждается выражением (4). Записав абсолютное значение l:

$$|l| = \Delta a / (\Delta n'' - \Delta n') \qquad (8)$$

нетрудно увидеть, что если $\Delta n'' - \Delta n' = 1$, то

$$|l| = \Delta a \qquad (9)$$

т. е. l соответствует числу молекул конечного продукта, образующегося к моменту разветвления, когда возникает одна частица промежуточного продукта.

Обычно в разветвленных процессах наряду с реакциями, в которых появляется вместо одной вступившей в реакцию две или более молекул промежуточного продукта, происходит простая регенерация, при которой взамен одной вступившей в реакцию молекулы регенерируется только одна молекула промежуточного продукта. Длина ветви как раз и показывает, сколько простых регенераций происходит в среднем между двумя разветвлениями. Чем чаще встречаются разветвления, тем короче будет длина ветви. При сплошь разветвленной цепи $\omega = 2$, длина ветви равна 1.

§ 3. Обрыв цепи

Как уже сказано, одним из процессов, приводящих к обрыву цепи, является захват свободных радикалов стенкой. Процесс обрыва цепи в этом случае является гетерогенным и складывается из двух процессов: а) диффузии радикалов к стенке и б) захвата радикала стенкой. Более медленный из этих процессов определяет скорость всего процесса в целом. Если медленным процессом является диффузия, то процесс обрыва цепи называется *диффузионным*; его скорость определяется скоростью диффузии свободных радикалов к стенке. Если же медленным процессом является реакция взаимодействия радикалов со стенкой, то скорость обрыва определяется этой скоростью и не зависит от скорости диффузии. Таким образом, лимитирующей стадией является кинетическая стадия, и обрыв называется *кинетическим обрывом*. Кинетический обрыв реализуется, когда вероятность прилипания атома или радикала к стенке при соударении с ней меньше 10^{-3}. В этом случае происходит более тысячи соударений атома или радикала со стенкой, прежде чем произойдет его гибель. Поэтому можно с достаточным приближением считать, что концентрация атомов или радикалов в объеме стационарна, т. е. не зависит от времени. Число ударов атомов или радикалов в единицу времени о стенку площадью S будет равно

$$n' = n \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} S \qquad (10)$$

где n — общее число атомов или радикалов в единице объема; T — абсолютная температура; M — мольная масса атомов или радикалов.

Скорость гибели атомов или радикалов будет равна произведению числа ударяющихся атомов или радикалов о стенку в единицу времени на вероятность прилипания ε, т. е. будет равна $n'\varepsilon$.

Скорость образования атомов или радикалов в единицу времени в единице объема обозначим w_0, тогда число возникающих атомов или радикалов в объеме сосуда V будет равно Vw_0. Как уже сказано, из-за малой вероятности гибели радикалов на стенке устанавливается стационарное состояние, т. е. скорость возникновения атомов или радикалов становится равной скорости их гибели:

$$Vw_0 = n'\varepsilon \qquad (11)$$

Подставляя в (11) выражение (10), найдем, что число атомов или радикалов в объеме в стационарном состоянии равно

$$n = \frac{w_0}{\varepsilon}\left(\frac{RT}{2\pi M}\right)^{-1/2}\frac{V}{S} \tag{12}$$

Следовательно, число гибнущих радикалов в сосуде объемом и площадью стенок S в единицу времени в кинетической области (см. гл. XIII, § 12) прямо пропорционально площади поверхности реакционного сосуда. Кроме того, скорость обрыва зависит от ε — вероятности захвата свободного радикала. Эта величина зависит от материала поверхности стенки и изменяется при различной обработке последней. Так как скорость цепной реакции прямо пропорциональна числу активных частиц, то, как видно из выражения (12), она оказывается обратно пропорциональной удельной поверхности S реакционного сосуда.

Реакции обрыва цепи, скорости которых прямо пропорциональны концентрации свободных радикалов, называются реакциями *линейного обрыва цепи.* Кинетический обрыв на стенках реакционного сосуда является линейным. Линейный обрыв наблюдается и тогда, когда радикал гибнет за счет взаимодействия с валентно-насыщенными атомами, если в результате образуется малоактивный радикал, или за счет взаимодействия с ионами металлов переменной валентности. В первом случае образование малоактивного радикала приводит к ингибированию цепного процесса.

При диффузионном обрыве скорость гибели радикалов на стенке велика и вероятность прилипания атома к стенке близка к единице. Скорость обрыва цепи лимитируется диффузией атома или радикала к стенке. В этом случае в уравнение (13), определяющее полное изменение концентрации радикалов в данном элементе объема, входит величина $D\nabla n$, характеризующая изменение концентрации свободных радикалов в заданном элементе объема:

$$\partial n/\partial t = D\nabla n + w_0 - w_p \tag{13}$$

где D — коэффициент диффузии; $\nabla = \partial^2/\partial^2 x + \partial^2/\partial^2 y + \partial^2/\partial^2 z$ — оператор Лапласа; n — концентрация атомов или радикалов; w_0 и w_p — скорости образования и расходования свободных радикалов в объеме.

Строгое решение уравнения (13) очень сложно. Делая различные упрощающие предположения, можно прийти к интересным приближенным соотношениям. Найдено, например, что константа скорости обрыва цепи для цилиндрического сосуда равна

$$k = \frac{1}{(\rho/8D) + (2\rho/\varepsilon\bar{u})} \tag{14}$$

где ρ — радиус сосуда; $\bar{u}$ — средняя скорость атомов или радикалов.

Из выражения (14) видно, что если $\rho^2/8D \gg 2\rho/\varepsilon\bar{u}$, то

$$k = 8D/\rho^2 \tag{15}$$

и, следовательно, k не зависит от вероятности захвата свободных радикалов поверхностью стенки. Область значений D, отвечающая

указанному неравенству, соответствует диффузионной области. Если же второе слагаемое в знаменателе выражения (14) больше первого, то

$$k = \varepsilon\bar{u}/2\rho \tag{16}$$

и обрыв цепи будет происходить в кинетической области, так как при этом D имеет большие значения.

Исследование уравнения (13) при различных упрощающих предположениях показывает, что в случае сосудов сферической формы эффективная константа скорости обрыва цепи на стенке равна

$$k = \frac{1}{(\rho^2/15D) + (4\rho/3\varepsilon\bar{u})} \tag{17}$$

Знание закономерностей обрыва цепи позволяет устанавливать, от каких параметров и как зависит скорость цепной реакции. Далее будет показано, что на стенках при определенных условиях происходит не только гибель активных частиц, но и их генерация.

Обрыв цепи может происходить и в результате насыщения свободных валентностей при взаимодействии двух свободных радикалов. В этом случае обрыв цепи является реакцией второго порядка. В случае, если скорость обрыва цепи оказывается прямо пропорциональной произведению концентрации радикалов или квадрату концентрации одного из радикалов, она называется реакцией *квадратичного обрыва цепи.* Квадратичный обрыв цепи характерен для реакций в жидкой фазе, когда диффузия свободных *радикалов к стенкам затруднена.*

Если реакция обрыва определяется реакцией только одного радикала, то в стационарном состоянии, когда скорость зарождения цепи равна скорости обрыва, при линейном обрыве концентрация свободных радикалов будет прямо пропорциональна скорости зарождения цепи, а при квадратичном обрыве концентрация свободных радикалов будет прямо пропорциональна корню квадратному из скорости зарождения свободных радикалов.

§ 4. Кинетика неразветвленных цепных реакций

Если в выражении (2) величины Δa и Δn определять для $\Delta t = 1$, то

$$\Delta a = w \tag{18}$$

где w — скорость реакции.

Подставляя (18) в (2), находим

$$w = l\,\Delta n \tag{19}$$

Если каким-нибудь способом можно определить длину цепи и число молекул активного продукта, образующихся в единицу времени, то легко найти скорость химической реакции. Все величины, входящие в правую часть равенства, являются функцией времени. После некоторого периода, в течение которого происходит зарождение цепей, реакция протекает спокойно с постепенно

уменьшающейся скоростью, так как по мере уменьшения концентрации реагирующих веществ уменьшается число столкновений и, следовательно, величины I и Δn.

Длину цепи и число образующихся активных частиц в единицу времени особенно легко определить для неразветвленных цепных фотохимических реакций. Длина цепи для этих реакций равна количеству образовавшихся конечных продуктов, отнесенных к одному поглощенному кванту света, а число образующихся в единицу времени активных частиц можно найти, зная число поглощенных в единицу времени световых квантов и уравнение реакции первичного фотохимического процесса.

Скорость неразветвленных цепных реакций обычно подчиняется простым кинетическим уравнениям, но при больших значениях длины цепи константа скорости таких реакций имеет аномально большое значение.

Для расчета простых цепных реакций широко применяют принцип стационарности Боденштейна. Вывод кинетических уравнений не представляет большого труда. Трудность заключается в том, что в подавляющем большинстве случаев детальный механизм реакции неизвестен. Практически не существует метода составления цепной схемы, однозначно удовлетворяющей эмпирически найденному кинетическому уравнению реакции. Обычно сначала составляют вероятную схему, а полученное из нее уравнение реакции сравнивают затем с данными опыта. Рассмотрим некоторые примеры таких реакций.

Реакция образования фосгена

$$CO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2 \qquad (а)$$

протекает как неразветвленная цепная реакция. Она обратима, но при достаточных степенях превращения протекает со скоростью, определяющейся приближенно уравнением необратимой реакции:

$$\partial[COCl_2]/\partial t = k[CO]\,[Cl_2]^{3/2} \qquad (20)$$

Это уравнение можно получить, предположив следующий механизм реакции. Первичным процессом зарождения цепи является бимолекулярная реакция диссоциации хлора

$$Cl_2 + M \xrightarrow{k_1} 2Cl + M \qquad (б)$$

где M — любая частица (Cl_2CO или постороннего газа), при столкновении с которой происходит передача энергии, достаточной для диссоциации молекулы хлора.

Затем происходят реакции развития цепи

$$CO + Cl \xrightarrow{k_2} \cdot COCl \qquad (в)$$

$$\cdot COCl + Cl_2 \xrightarrow{k_3} COCl_2 + Cl \qquad (г)$$

В результате этих реакций регенерируются атомы хлора. Кроме того, происходит реакция распада радикала $\cdot COCl$

$$\cdot COCl \xrightarrow{k_4} CO + Cl \qquad (д)$$

в результате которой концентрация атомов хлора становится более высокой, чем концентрация радикалов $\cdot COCl$. Это приводит к тому, что рекомбинация активных частиц происходит главным образом за счет атомов хлора в результате тройных столкновений

$$Cl + Cl + M \xrightarrow{k_5} Cl_2 + M \qquad (е)$$

Скорость образования фосгена, согласно реакции (г), запишется следующим образом:

$$\partial[COCl_2]/\partial t = k_3[\cdot COCl]\,[Cl_2] \qquad (21)$$

Для определения концентрации радикала $\cdot COCl$ напишем кинетические уравнения образования атомного хлора и радикала $\cdot COCl$:

$$\frac{\partial[Cl]}{\partial t} = k_1[Cl_2][M] + k_3[\cdot COCl][Cl_2] + k_4[\cdot COCl] - k_2[Cl][CO] - k_5[Cl]^2[M] \qquad (22)$$

$$\frac{\partial[COCl]}{\partial t} = k_2[Cl][CO] - k_3[\cdot COCl][Cl_2] - k_4[\cdot COCl] \qquad (23)$$

Спустя некоторое время после начала процесса концентрации атомов хлора и радикалов $\cdot COCl$ будут стационарными, поэтому

$$\partial[Cl]/\partial t = 0 \quad и \quad \partial[\cdot COCl]/\partial t = 0$$

Складывая при этом условии уравнение (22) с уравнением (23), получим

$$k_1[Cl_2][M] - k_5[Cl]^2[M] = 0 \qquad (24)$$

откуда

$$[Cl] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}[Cl_2]} \qquad (25)$$

Из выражения (23) с учетом стационарности находим

$$[\cdot COCl] = k_2[Cl][CO]/(k_3[Cl_2] + k_4) \qquad (26)$$

или, подставляя в это выражение концентрацию атомов хлора [формула (25)], получим

$$[\cdot COCl] = \frac{k_2[CO]\sqrt{(k_1/k_5)[Cl_2]}}{k_4 + k_3[Cl_2]} \qquad (27)$$

Подставляя величину $[\cdot COCl]$ в уравнение (21), находим

$$\frac{\partial[COCl_2]}{\partial t} = \frac{k_2k_3[CO]\sqrt{(k_1/k_5)[Cl_2]^3}}{k_4 + k_3[Cl_2]} \qquad (28)$$

Это уравнение переходит в приведенное выше эмпирическое (20), если положить, что

$$k_4 \gg k_3[Cl_2] \qquad (29)$$

т. е. допустить, что реакция (д) протекает во много раз быстрее реакции (г). Это допущение вполне возможно, так как реакция

(г) требует заметной энергии активации и протекает не при каждом столкновении, а радикал $\cdot COCl$ относительно неустойчив.

Длина цепи для реакции синтеза фосгена, согласно определению, будет равна

$$l = \frac{k_3 [\cdot COCl] [Cl_2]}{k_1 [Cl_2] [M]} = \frac{k_3 [\cdot COCl]}{k_1 [M]} = \frac{k_3 k_2 [CO] \sqrt{[Cl_2]}}{k_4 \sqrt{k_1 k_5} [M]} \qquad (30)$$

Как показывает опыт, длина цепи близка к 1000, т. е. около 1000 молекул фосгена образуется на один погибший атом хлора.

§ 5. Термический крекинг углеводородов

Интересной радикально-цепной реакцией, имеющей большое практическое значение, является реакция термического крекинга углеводородов.

Для вывода уравнения кинетики реакции исходят обычно либо из знания детального механизма рассматриваемой реакции, т. е. всех элементарных процессов, из которых она складывается, либо из некоторых общих качественных соображений, согласующихся с опытом. Первый путь практически невозможен, так как, за исключением некоторых реакций в разреженных пламенах (см. гл. III, § 7), детальный механизм подавляющего большинства химических реакций неизвестен. Поэтому реальным является только второй путь.

К выводу кинетического уравнения термического крекинга углеводородов можно подойти, как это было показано Г. М. Панченковым и В. Я. Барановым, с двух точек зрения на процесс зарождения цепей, которые приводят к формально одинаковому типу окончательного уравнения.

Реакция термического крекинга в общем виде, если о ее кинетике судить по превращению исходного вещества, записывается следующим образом:

$$A \longrightarrow \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_n A_n$$

Если считать, что наиболее медленной стадией является реакция взаимодействия имеющих небольшую массу радикалов, возникающих в процессе реакции из исходных веществ, с исходными молекулами, то скорость реакции термического крекинга будет

$$w = k [R] [A] \qquad (31)$$

Однако не исключена возможность протекания процесса и по другому механизму. Если учесть, что возникающие свободные радикалы при достаточно больших давлениях, при которых проводится крекинг, легко гибнут, а скорость возникновения радикалов в результате распада исходных молекул мала из-за высокой энергии активации этого процесса (~ 30 кДж), то скорость крекинга будет определяться скоростью процесса распада исходных молекул на свободные радикалы и скоростью процесса взаимодействия радикалов с исходными молекулами, т. е.

$$w_1 = k_1 [A] + k_2 [R] [A] \qquad (32)$$

Концентрацию радикалов, входящую в выражения (31) и (32), можно найти, пользуясь принципом стационарности, из рассмотрения процессов возникновения и гибели радикалов.

Радикалы могут возникать за счет трех процессов: бимолекулярных столкновений исходных молекул, мономолекулярного распада исходных молекул и регенерации в результате реакции радикалов с исходными молекулами.

Радикалы гибнут в результате реакции взаимодействия с молекулами исходного вещества и за счет рекомбинации. Первая реакция приводит к возникновению радикалов с большой молекулярной массой, которые в результате регенерации радикала с меньшей молекулярной массой превращаются в конечные продукты (например, в алкены, если исходные продукты алканы). Рекомбинация мало вероятна из-за большой концентрации исходных продуктов.

Скорость реакции образования радикалов, если учесть процессы зарождения и гибели радикалов, равна

$$w_2 = k_3 [A]^2 + k_1 [A] - k_4 [A] [R] \qquad (33)$$

где k_3 и k_1 — константы скоростей зарождения радикалов в результате бимолекулярных столкновений и мономолекулярного распада; $k_4 = k_5 - k$ (k_5 — константа скорости регенерации радикалов; k — константа скорости их гибели в результате взаимодействия с исходным веществом).

Согласно принципу стационарности спустя некоторое время после начала процесса

$$w_2 = 0 \qquad (34)$$

При этом условии из равенства (33) получим

$$[R] = \frac{k_3}{k_4} [A] + \frac{k_1}{k_4} \qquad (35)$$

Подставляя (35) в (31) и (32), находим

$$w_1 = k' \{1 + k_3' [A]\} [A] \qquad (36)$$

где в случае подстановки (35) в (31), $k' = k k_1 / k_4$, а $k_3' = k_3 / k_1$ а в случае подстановки (35) в (32)

$$k' = k_1 + k_2 k_1 / k_4 \qquad k_3' = k_2 k_3 / (k_1 k_4 + k_2 k_1)$$

Решить вопрос, какому из получающихся двух уравнений надо отдать предпочтение, можно будет только после детального изучения механизма термического крекинга. Для решения практических задач вполне достаточно уравнения (36).

Если реакция образования радикалов за счет бимолекулярных столкновений исходных молекул не играет существенной роли, т. е. k_3 очень мало, то первым слагаемым в правой части равенства (35) можно пренебречь и, следовательно:

$$[R] = k_1 / k_4 \qquad (37)$$

8 Зак 860

Выражение (36) при этом переходит в уравнение кинетики реакции первого порядка

$$w_1 = k'[\mathrm{A}] \qquad (38)$$

Оно справедливо, если крекинг протекает при малых давлениях, что подтверждается опытом.

Если можно пренебречь реакцией мономолекулярного распада исходных молекул на радикалы, т. е. если k_1 очень мала, то из выражения (35) получаем

$$[\mathrm{R}] = (k_3/k_4)[\mathrm{A}] \qquad (39)$$

и уравнение скорости термического крекинга (36) переходит в уравнение кинетики реакции второго порядка

$$w_1 = k'k_3'[\mathrm{A}]^2 \qquad (40)$$

Такого типа уравнение термического крекинга должно соответствовать, по-видимому, невысоким температурам крекинга.

Как показывает опыт, кинетика термического крекинга, проводимого при давлениях от 101,3 до $5\cdot10^3$ кПа при 500—600 °С, хорошо согласуется с уравнением (36).

Если термический крекинг осуществляется в потоке (в промышленности эта реакция всегда осуществляется в потоке), уравнение скорости, согласно уравнению (171) гл. I и уравнению (35), запишется в виде

$$n_0\frac{dx}{\rho\, dl} = k'\left\{1 + k_3'c_\mathrm{A}\right\}c_\mathrm{A} \qquad (41)$$

Если термический крекинг протекает в газовой фазе при небольших давлениях, то можно считать, что к реагирующим веществам и продуктам реакции применимы законы идеальных газов. Тогда

$$c_\mathrm{A} = (1-x)\,p/(1+\beta x)\,RT \qquad (42)$$

где x — количество распавшегося вещества А на данном расстоянии от начала реакционной зоны; $\beta = \nu_1 + \nu_2 + \ldots - 1$; p — общее давление.

Для крекинга под высоким давлением необходимо учитывать отклонение газов от идеальности.

Подставляя (42) в (41), получим

$$n_0\frac{dx}{\rho\, dl} = k'\frac{p}{RT}\left[\frac{(1-x)(1+\beta x)RT + k_3'(1-x)^2 p}{(1+\beta x)^2 RT}\right] \qquad (43)$$

Разделяя переменные и интегрируя, находим

$$-\frac{(1+\beta)^2}{m+n}\ln(1-x) + \frac{1}{n}\left[\frac{(1-\beta)^2 n}{m+n} - \beta\left(2+\beta-\frac{m}{n}\beta\right)\right]\ln(m+nx) -$$
$$-\frac{\beta^2}{n}x - \frac{1}{n}\left[\frac{(1-\beta)^2 n}{m+n} - \beta\left(2+\beta-\frac{m}{n}\beta\right)\right]\ln m = \frac{k'p\rho}{n_0R^2T^2}\,l \qquad (44)$$

где

$$m = RT + k_3'p \qquad (45)$$

$$n = \beta RT + k_3'p \qquad (46)$$

Но

$$\ln(m+nx) \approx \ln m + \frac{n}{m}x \qquad (47)$$

поэтому, подставляя (47) в (44), получим

$$-\frac{(1+\beta)^2}{m+n}\ln(1-x) - \left[\frac{\beta^2}{n} + \frac{\beta}{m}\left(2+\beta-\frac{m}{n}\beta\right) - \frac{(1-\beta)^2}{(m+n)\,m}\right]x =$$
$$= \frac{k'p\rho}{n_0R^2T^2}\,l \qquad (48)$$

Обозначая

$$\frac{(1+\beta)^2}{m+n} = A \quad \text{и} \quad \frac{\beta^2}{n} + \frac{\beta}{m}\left(2+\beta-\frac{m}{n}\beta\right) - \frac{(1-\beta)^2 n}{m(m+n)} = B$$

найдем

$$n_0x = -\frac{A}{B}n_0\ln(1-x) - \frac{k'p\rho}{BR^2T^2}\,l \qquad (49)$$

Уравнение (49) в координатных осях n_0x и $-n_0\ln(1-x)$ дает прямую линию, тангенс угла наклона которой равен A/B, а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, будет равен $k'p\rho l/BR^2T^2$. Обе эти величины зависят от давления и температуры.

Уравнение (49) хорошо согласуется с опытом, как это видно из рис. 53, *а*.

Анализ углового коэффициента уравнения (49) показывает, что величина A существенно зависит от температуры, в то время как B зависит от температуры в малой степени. В координатах $A/B - 1/T$ получаем прямую, выходящую из начала координат. Из рис. 53, *б* видно, что данное предположение оправдывается.

В гл. I было показано, что реакцию термического крекинга надо рассматривать как последовательную, в простейшем случае состоящую из двух стадий

$$\mathrm{A} \longrightarrow \nu_1\mathrm{A}_1 + \nu_2\mathrm{A}_2 + \nu_3\mathrm{A}_3 \longrightarrow \nu_4\mathrm{A}_1 + \nu_5\mathrm{A}_2$$

Детальный механизм ее неизвестен.

Можно думать, что свободные радикалы, ведущие процесс крекинга, образуются как из исходных молекул вещества А, так и из молекул, входящих в состав промежуточного продукта A_3 (например, бензина в случае крекинга газойлей или мазутов). Такое предположение приводит к очень сложным дифференциальным уравнениям, которые можно решить только применяя вычислительные машины.

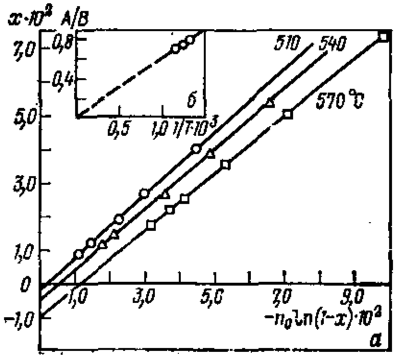


Рис. 53. Кинетические кривые термического крекинга фракции ромашкинской нефти, выкипающей в пределах 320—450 °С (по данным Г. М. Панченкова и В. Я. Баранова) (*а*) и зависимость A/B от $1/T$ (*б*).

Можно исходить из более грубых, но зато более простых предположений. Известно, что чем выше молекулярный вес углеводорода, тем менее он устойчив в реакции термического крекинга. Поэтому можно считать, что главным поставщиком свободных радикалов будут исходные молекулы A. Радикалы будут реагировать как с исходными молекулами A, так и с молекулами промежуточного вещества A_3. Считая, что скорость крекинга определяется уравнением (31), для скорости термического крекинга исходных молекул можно написать уравнение

$$w_1 = k_1[A][R] \tag{50}$$

для скорости термического крекинга промежуточного продукта (например, бензина при крекинге мазута)

$$w_2 = k_2[A_3][R] \tag{51}$$

а для скорости образования свободных радикалов, согласно сказанному выше следующее:

$$w_3 = k_3[A]^2 + k_4[A] - k_5[A][R] \tag{52}$$

Причем константы в этих уравнениях отличаются от предыдущих, хотя и имеют одинаковые с ними индексы (одинаковые индексы сделаны только для удобства). Применяя к реакции образования радикалов принцип стационарности, найдем

$$[R] = \frac{k_3}{k_5}[A] + \frac{k_4}{k_5} \tag{53}$$

Подставляя (53) в (50) и (41), получим

$$w_1 = k'\left\{1 + k_3'[A]\right\}[A] \tag{54}$$

$$w_2 = k''\left\{1 + k_3'[A]\right\}[A_3] \tag{55}$$

где $k' = k_1k_4/k_5, \quad k'' = k_2k_4/k_5, \quad k_3' = k_3/k_4$

При осуществлении реакции в потоке, уравнения (54) и (55) согласно уравнению (171) гл. I надо записать

$$n_0\frac{dx}{\rho\, dl} = k'c_A\left(1 + k_3'c_A\right) \tag{56}$$

$$n_0\frac{\nu_4}{\nu_3}\frac{dy}{\rho\, dl} = k''c_{A_3}\left(1 + k_3'c_A\right) \tag{57}$$

где x — степень превращения вещества A; y — количество распавшегося продукта A_3 во второй стадии в относительных единицах.

Деля уравнение (57) на (56), получим

$$dy/dx = Kc_{A_3}/c_A \tag{58}$$

где $K = k''\nu_3/k_1\nu_4$

$$c_A = (1 - x)\,p/(1 + \alpha x + \beta y)\,RT \tag{59}$$

$$c_{A_3} = \frac{(\nu_3 x - y)\,p}{(1 + \alpha x + \beta y)\,RT} \tag{60}$$

$$\alpha = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - 1, \quad \beta = \frac{\nu_4}{\nu_3} + \frac{\nu_5}{\nu_3} - 1$$

Подставляя (59) и (60) в (58) и решая полученное уравнение, получим

$$y = \nu_3 x + \frac{\nu_3}{1-K}\left[(1 - x) - (1 - x)^K\right] \tag{61}$$

Это уравнение позволяет легко определить выход x_{A_3} промежуточного вещества A_3 в зависимости от глубины превращения исходного вещества:

$$x_{A_3} = \nu_3 x - y = \frac{\nu_3}{1-K}\left[(1 - x)^K - (1 - x)\right] \tag{62}$$

Находя производную по x от выражения (62) и приравнивая ее нулю, находим

$$(1 - x_m)^{K-1} = 1/K \tag{63}$$

где x_m — количество превратившегося исходного сырья, соответствующее максимальному выходу промежуточного вещества.

Пользуясь уравнением (63), можно определить K методом, рассмотренным в гл. I.

Подставляя в выражение (56) значение концентрации исходного вещества (59), получим

$$n_0\frac{dx}{\rho\, dl} = k'\frac{p}{R^2T^2}\,\frac{RT(1 - x)(1 + \alpha x) + k_3'p(1 - x)^2 + \beta RT(1 - x)\,y}{(1 + \alpha x + \beta y)^2} \tag{64}$$

Для интегрирования уравнения (64) в него необходимо подставить значение y из уравнения (61). Получаемое при этом уравнение может быть решено только числовыми методами.

Для того чтобы упростить решение, удобно величину $(1 - x)^K$ разложить в ряд и оборвать его на третьем слагаемом:

$$(1 - x)^K \approx 1 - Kx + \frac{K(K-1)}{2}x^2 \tag{65}$$

Для небольших x такое допущение будет достаточно точным.

Подставляя (65) в (61), получим

$$y = \nu_3\frac{K}{2}x^2 \tag{66}$$

Подставляя (66) в (64), разделяя переменные, интегрируя и делая упрощения, найдем

$$n_0 x = -\frac{A}{B}n_0\ln(1 - x) - \frac{k''p\rho l}{K^*R^2T^2} \tag{67}$$

где константы A и B имеют физический смысл, отличный от физического смысла констант, входящих в уравнение (49). Как видно, выражение (67) формально похоже на уравнение (49). Отличие заключается только в физическом смысле констант.

Для реакции термического крекинга исходных молекул и молекул промежуточного продукта уравнения, аналогичные (54) и (55), можно получить, пользуясь и уравнением (32).

§ 6. Разветвленные цепные реакции

Если происходит разветвление цепи и число новых цепей, возникающих в короткий период времени, больше числа обрывающихся цепей, то скорость реакции быстро растет, реакция может перейти во взрыв, хотя температура не столь высока, чтобы произошел тепловой взрыв. Опыт показывает, что переход реакции во взрывной режим возможен только при вполне определенных давлениях (или концентрациях) и температурах реагирующей смеси. При данной температуре существуют пределы давлений, в области которых возможен взрыв или самовоспламенение. Такого типа взрыв называется *цепным*.

Реакции самовоспламенения были известны давно, но объяснение они получили совсем недавно главным образом благодаря работам Н. Н. Семенова и его сотр. Они объяснили эти процессы как реакции с разветвленными цепями и показали важную роль дезактивации (гибели) активных частиц на стенках и в объеме, вследствие чего скорость реакции оказывается зависящей от размеров сосуда. Были установлены два предела взрыва для смесей кислорода с фосфористым водородом, серой, сероводородом, сероуглеродом.

Открытие нижнего предела воспламенения в смеси фосфора с кислородом (Ю. Б. Харитон, З. Ф. Вальта, Н. Н. Семенов, 1926 г.) послужило мощным толчком к изучению цепных разветвленных реакций. Эти авторы обнаружили, что идущее весьма интенсивно горение паров фосфора в кислороде полностью прекращается при понижении парциального давления кислорода ниже некоторого предела, около 6,7 Па (0,05 мм рт. ст.) (нижнее критическое давление воспламенения). Достаточно было ничтожного повышения давления на 1,33 Па (0,01 мм рт. ст.), чтобы опять произошла вспышка. При давлении ниже 6,7 Па (критическое давление) смесь могла существовать сколь угодно долго. Подробное исследование этого явления показало, что критическое давление кислорода зависит от давления паров фосфора, диаметра сосуда и присутствия инертного газа. Было найдено, что разбавление реакционной смеси инертным газом понижает значение критического давления. Все эти закономерности хорошо описываются эмпирической формулой

$$p_{P_4} p_{O_2} d^2 \left(1 + \frac{p_г}{p_{P_4} + p_{O_2}}\right) = \text{const} \qquad (68)$$

где p_{P_4}, p_{O_2} и $p_г$ — парциальные давления паров фосфора, кислорода и инертного газа; d — диаметр сосуда.

Качественно это явление можно объяснить следующим образом. При низких давлениях, меньших нижнего критического давления, среднее число актов обрыва цепи превышает число актов разветвления цепей, и горение становится невозможным. При давлениях выше критического вероятность обрыва цепи уменьшается, так как из-за столкновений частиц уменьшается вероятность достижения

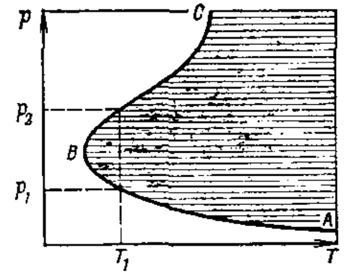


Рис. 54. Пределы воспламенения (взрыва).

активными частицами стенок сосуда, где и происходит обрыв цепи, вследствие захвата активных частиц стенкой или рекомбинации активных частиц на стенке.

Прибавление инертного газа и увеличение диаметра сосуда затрудняет диффузию активных центров к стенке. Это вызывает уменьшение скорости реакций обрыва и приводит к понижению критического давления кислорода на пределе.

Эти факты были количественно подтверждены после разработки теории разветвленных цепных реакций. Подробно этот вопрос будет рассмотрен ниже.

При повышении давления горячей смеси наблюдается второй критический предел давления, выше которого воспламенение становится невозможным. Среднее число актов обрыва начинает превышать число актов разветвления цепей вследствие гибели активных частиц за счет тройных соударений в объеме.

Если построить график зависимости давления, при котором происходит воспламенение, от температуры, то во многих случаях он будет иметь вид, показанный на рис. 54. Вся область, расположенная влево от кривой ABC, соответствует состояниям, при которых самовоспламенение невозможно. Воспламенение газовой смеси возможно только в заштрихованной области, ограниченной кривой ABC. При некоторой заданной температуре T_1, как видно из рисунка, существует нижний предел давления p_1, ниже которого самовоспламенение невозможно, и верхний предел давления p_2, выше которого процесс самовоспламенения становится снова невозможным.

Если в результате гибели одного радикала вследствие реакции с исходными молекулами A получаются два новых, то общее число разветвлений $w_р$ в единицу времени в объеме V будет равно

$$w_р = 2k\,[A]\,nV \qquad (69)$$

В кинетической области, как было показано (см. гл. VII, § 3), скорость обрыва равна числу гибнущих радикалов в единицу времени на всей поверхности сосуда площадью S, т. е.

$$w_г = \varepsilon n \sqrt{RT/(2\pi M)}\, S \qquad (70)$$

При наличии нижнего предела скорость разветвления цепи в объеме должна равняться скорости ее обрыва, происходящего при низких давлениях практически только на стенках сосуда:

$$2k\,[A]\,nV = \varepsilon n \sqrt{RT/(2\pi M)}\, S \qquad (71)$$

Отсюда, принимая во внимание, что для шарообразного сосуда

$$S/V = 3/r$$

получим, что концентрация на нижнем пределе

$$[A] = \frac{3\varepsilon\sqrt{RT/(2\pi M)}}{2kr} \qquad (72)$$

где [A] — число молекул в объеме 1 см³.

Вместо этой величины можно подставить парциальное давление вещества А, равное γp_1 (γ — мольная доля вещества А; p_1 — общее давление в системе). Легко увидеть, что

$$\gamma p_1 = \frac{[A]\,T\cdot 760}{2,7\cdot 10^{19}\cdot 273} = \frac{[A]}{b}$$

где

$$b = 0,97\cdot 10^{19}/T$$

Поэтому выражение (72) можно записать в виде

$$p_1 = \frac{2\varepsilon\sqrt{RT/(2\pi M)}}{2kb\gamma r} \qquad (73)$$

Из этого выражения видно, что для данного сосуда при постоянной температуре произведение $p_1\gamma$ — величина постоянная. Кроме того, видно, что нижний предел обратно пропорционален диаметру сосуда. Поскольку величина ε зависит от материала сосуда, нижний предел при кинетическом обрыве сильно зависит от природы стенок реакционного сосуда.

Величина ε, так же как константа скорости химической реакции, зависит от температуры. Опыт показывает, что обычно $E > E$ (где E и E' — энергии активации соответственно реакции разветвления и реакции обрыва), поэтому нижний предел падает с ростом температуры по закону $\exp[(E - E')/RT]$. От этих же факторов зависит и положение точки В.

В случае диффузионного обрыва нижний предел не зависит от ε. Приближенно для цилиндрического сосуда нижний предел определяется выражением

$$p_1 \approx \frac{1}{d}\sqrt{\frac{23,2}{2k\gamma b}\,D_0} \qquad (74)$$

где d — диаметр сосуда; D_0 — коэффициент диффузии радикалов при единичном давлении.

Из этого выражения следует, что при диффузионном обрыве

$$p_{нижн}\sqrt{\gamma} \approx \mathrm{const} \qquad (75)$$

Учитывая, что $b \sim 1/T$, $D_0 \sim T^{3/2}$ и $k \sim \exp(-E/RT)$ получим: нижний предел зависит от температуры по закону

$$p_1 \approx T^{1,3}e^{E/2RT} \qquad (76)$$

Верхний предел p_2 будет определяться равенством скорости разветвления цепи и скорости ее обрыва в объеме. Зная уравнения скоростей этих процессов для данного конкретного случая, можно легко найти выражение, определяющее p_2. Величина p_2 увеличивается с ростом температуры по закону $\exp(-E_2/RT)$.

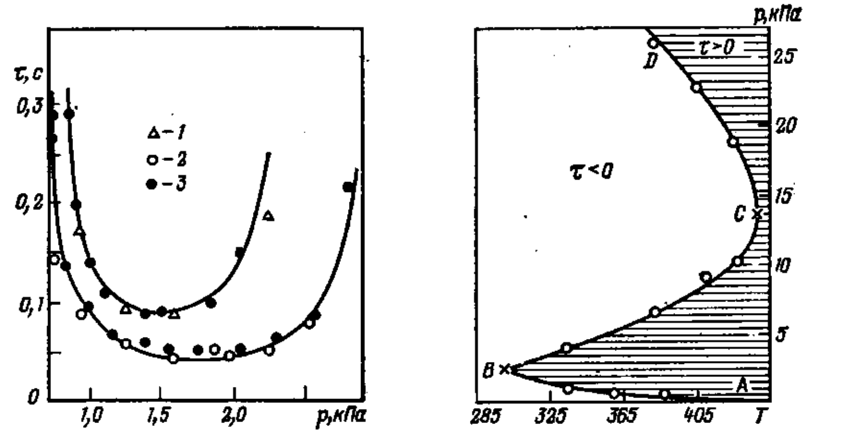


Рис. 55. Зависимость периода индукции от давления для реакции $H_2 + O_2$ при 442 °С (по данным А. В. Налбандяна):

1 — мольная доля O_2 = 0,33; 2 — мольная доля O_2 = 0,50; 3 — расчетные точки по уравнению (59).

Рис. 56. Пределы самовоспламенения для реакции окисления сероводорода (по данным В. И. Яковлева и П. С. Шанторовича) для сосуда радиуса R_0 = 4,6 мм и мольной доли O_2 — 0,6 (кривая — теоретическая, точки — экспериментальные).

Значение E_2 для реакции окисления водорода равно 75,3 кДж/моль. Значение p_2 очень слабо зависит от поверхности, размеров и формы сосуда.

Важной характеристикой разветвленных цепных процессов является так называемый *период индукции*, который характеризует время, в течение которого концентрация промежуточного продукта (активных центров реакции) увеличивается в e раз. На практике обычно под периодом индукции понимают условную величину — время, в течение которого скорость процесса переходит от незначительной неизмеримой величины к очень большой измеримой величине. Обычно скорость процесса нарастает лавинообразно.

Зависимость периода индукции от давления в реакции $H_2 + O_2$ для двух парциальных концентраций кислорода показана на рис. 55. Зависимость периода индукции от давления или концентрации смеси (для случая не слишком больших p) может быть описана приближенным уравнением, выведенным Н. С. Акуловым:

$$\tau = \frac{\tau_0}{(p - p_1)(p_2 - p)} \qquad (77)$$

где τ_0 — постоянная, p_1 и p_2 — пределы давлений, при которых происходит воспламенение.

Из уравнения (77) следует, что при $p < p_1$ или $p > p_2$ параметр τ отрицателен. Как показывает опыт и теория, процесс будет затухающим; при этом, как показано выше, $\omega < 1$, а длина цепи $l > 0$. В области $p_1 < p < p_2$ параметр $\tau > 0$ и процесс протекает с самоускорением, $\omega > 1$ и $l < 0$. Период индукции становится равным бесконечности при давлениях $p = p_1$ и $p = p_2$. Эти давле-

ния и определяют пределы перехода реакции во взрыв. Следовательно, условие пределов самовоспламенения эквивалентно условию $\tau = \infty$.

Эксперимент показывает, что в ряде случаев наблюдаются не два, а три предела самовоспламенения или взрыва. Так, на рис. 56 показаны пределы самовоспламенения для реакции окисления сероводорода. Ветвь AB соответствует нижнему (первому), ветвь BC — верхнему (второму) и CD — третьему пределам воспламенения. После перехода через этот третий предел снова начинается интенсивное самовоспламенение. В большинстве случаев третий предел имеет чисто тепловую природу (см. гл. I, § 14). В некоторых случаях и, в частности, в реакции окисления водорода, третий предел имеет цепной характер, т. е. самовоспламенение происходит не за счет ускорения реакции в силу саморазогрева, а за счет развития разветвленных цепных реакций. Значение третьего предела p_3 для реакции окисления водорода увеличивается с понижением температуры по закону $\exp(E_3/RT)$ и зависит от обработки поверхности сосуда, как и кинетика медленной реакции, протекающей ниже предела. Положение точки C также зависит от обработки поверхности сосуда.

Теоретически можно показать, что третий предел как цепной возможен в случаях, когда на стенках реакционного сосуда происходит не только гибель свободных радикалов, но и образование новых свободных радикалов за счет реакции свободных радикалов с адсорбированными молекулами, и, кроме того, когда при высоких давлениях оказываются возможными тройные соударения, приводящие к зарождению цепей.

Следует отметить, что понятие «пределы взрыва» применяется в трех различных смыслах. Во-первых, о пределах взрыва говорят как о давлении при определенной температуре, ниже которого не может наступить самопроизвольный взрыв. В этом случае взрыв имеет чисто тепловую природу. При экзотермической реакции может наступить такое состояние, когда теплоотвод из реагирующей системы меньше количества тепла, возникающего вследствие химической реакции. Это приводит к росту температуры реагирующей системы и, в свою очередь, к резкому нарастанию скорости химической реакции по закону $k = c\exp(-E/RT)$. Такое возрастающее тепловое автоускорение реакции приводит к взрыву.

Во-вторых, о пределах взрыва говорят как о концентрационных пределах, имеющих цепную природу. В этом случае наблюдаются два предела самовоспламенения или, в более общем случае, как это было показано выше, три предела самовоспламенения или взрыва. Третий предел воспламенения может иметь в некоторых случаях тепловой характер.

Общее между тепловым и цепным воспламенением заключается в том, что в обоих случаях воспламенение связано с выделением тепла в результате реакции. При тепловом воспламенении эта теплота приводит к автоускорению реакции, но реакция протекает с измеримой скоростью до наступления взрыва. При цепном воспламенении выделяющаяся теплота потребляется в реакциях образования атомов и радикалов, причем до наступления взрыва характерно практически полное отсутствие реакции и резкое возрастание скорости реакции после перехода предела. Тепловой взрыв чаще всего проявляется при высоких температурах, цепной взрыв большей частью происходит при невысоких температурах.

В-третьих, в технической литературе под верхним и нижним пределами взрыва понимают концентрационные пределы при зажигании. Взрыв возникает в ограниченном пространстве от искры, нагретой проволочки и т. д. В этом ограниченном пространстве оказываются соблюденными все условия (концентрация, давление и температура), при которых возможен цепной взрыв. Очевидно, что вне концентрационных пределов при специальном зажигании взрыв не может распространяться по смеси, находящейся при заданном давлении и температуре. Возникновение взрыва в одной из точек еще не означает возможности распространения его по всему объему. Если во всем остальном пространстве температура ниже, чем это необходимо для осуществления цепного взрыва, реакция не идет. Она может начаться в результате распространения пламени от места зажигания за счет теплопередачи от горящего слоя к граничащему с ним негорящему слою и за счет возрастания давления вследствие реакции горения. В результате повышения температуры и происходит воспламенение граничащих с горящим слоев газа.

Таким образом, критические явления характерны не только для теплового и цепного самовоспламенения, но и для процессов поджигания и распространения пламени. Распространение пламени возможно только при определенном составе смеси реагирующих молекул. С уменьшением давления «концентрационные пределы» сужаются и ниже некоторого давления воспламенение становится невозможным. Распространение пламени в газах и твердых горючих веществах возможно потому, что происходит распространение зоны реакции, разделяющей горящие продукты реакции и холодные исходные вещества. Для распространения пламени необходимо, чтобы в горящем фронте соблюдалось равенство теплоотвода и тепловыделения. Последнее может быть обеспечено только при строго определенной скорости распространения пламени. При поджигании газа скорость распространения пламени устанавливается автоматически. Эту скорость можно вычислить, зная скорость протекания химической реакции.

Цепной процесс вне пределов концентраций, температур и давлений, необходимых для самовоспламенения и взрыва, вообще говоря, возможен, но он будет затухающим.

§ 7. Кинетика разветвленных цепных реакций

Рассмотрим кинетический расчет разветвленных цепных реакций на примере достаточно хорошо изученной реакции окисления водорода. Исследованию этой реакции посвящено большое число

работ. В современном освещении на основании работ Льюиса, Эльбе и Н. Н. Семенова она представляет собой последовательность элементарных химических процессов:

$$\left.\begin{aligned} H_2 + O_2 &\longrightarrow 2\bullet OH \\ H_2 + M &\longrightarrow 2H + M \\ O_2 + O_2 &\longrightarrow O + O_3 \end{aligned}\right\}\text{Зарождение цепи}$$

$$\bullet OH + H_2 \longrightarrow H_2O + O \quad \text{Продолжение цепи}$$

$$\left.\begin{aligned} H + O_2 &\longrightarrow \bullet OH + O \\ O + H_2 &\longrightarrow \bullet OH + H \end{aligned}\right\}\text{Разветвление цепи}$$

$$\left.\begin{aligned} H &\xrightarrow{\text{стенка}} \\ \bullet OH &\xrightarrow{\text{стенка}} \end{aligned}\right\}\text{Обрыв цепи на стенке}$$

$$H + O_2 + M = HO_2\bullet + M \quad \text{Обрыв в объеме}$$

$$HO_2\bullet \xrightarrow{\text{стенка}} \left\{\begin{aligned} &{}^1/_2H_2O_2 + {}^1/_2O_2 \\ &{}^1/_2H_2O + {}^3/_4O_2 \end{aligned}\right.$$

$$\left.\begin{aligned} HO_2\bullet + H_2 &\longrightarrow H_2O_2 + H \\ HO_2\bullet + H_2O &\longrightarrow H_2O_2 + \bullet OH \end{aligned}\right\}\text{Продолжение цепи с помощью малоактивного радикала}$$

Образование в результате реакции атомов водорода и кислорода, а также свободного гидроксида было доказано непосредственным экспериментом; участие в реакции малоактивных радикалов $HO_2\bullet$ установлено косвенным путем. Чтобы описать развитие такого сложного процесса, необходимо знать законы изменения во времени концентраций всех индивидуальных частиц, имеющихся в системе. Такого рода задача весьма сложна и до сего времени не разрешена. Поэтому при анализе кинетики приходится пользоваться рядом упрощающих допущений.

Рассмотрим более простой набор элементарных реакций, представленных в табл. 31. Там в выражениях для скоростей реакции применено обозначение $a_i n_i$, в котором n_i — концентрация активного продукта; a_i — величины, которые определяют скорость его реакции в данных условиях. Эти величины при $n_i = 1$ равны константе скорости реакции в заданных условиях k_i, умноженной на давление исходной смеси, которое прямо пропорционально при заданном составе смеси концентрации реагирующего с активным веществом продукта или продуктов в степени, отвечающий стехиометрическому уравнению.

Наиболее медленным процессом, определяющим скорость реакции окисления водорода, является реакция между атомом водорода и кислородом, так как требует наибольшей энергии активации.

Скорость образования воды согласно принятой схеме будет равна

$$\partial n_0 x/\partial t = a_3 n_3 = k_3 p n_3 \qquad (78)$$

где $n_0 x$ — концентрация воды.

Таблица 31. Кинетические данные для реакции $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

Стадия цепного процесса	Реакция	N	Энергия активации, кДж/моль	Выражение для скорости *
Зарождение	$H_2 + O_2 \longrightarrow 2\dot{O}H$	0	$\sim 188{,}3$	$2k_0n_0^2$
Продолжение	$\dot{O}H + H_2 \longrightarrow H_2O + H$	3	$< 58{,}6$	$a_3n_3 = k_3pn_3$
Разветвление	$H + O_2 \longrightarrow \dot{O}H + O$	2	$> 83{,}7$	$a_2n_2 = k_2pn_2$
	$O + H_2 \longrightarrow \dot{O}H + H$	1	$< 37{,}7$	$a_1n_1 = k_1pn_1$
Обрыв	$H + O_2 + M \longrightarrow H\dot{O}_2 + M$	4	~ 0	$a_4n_2 = k_4p^2n_2$
	$H + S \longrightarrow \frac{1}{2}H_2 + S$	5	$< 33{,}5$	$a_5n_2 = k_5Sn_2$

* Здесь n_0 — концентрации H_2 и O_2; n_1, n_2 и n_3 — концентрации атомного кислорода, атомного водорода и гидроксила соответственно; x_{z_0} — концентрация воды; S — удельная поверхность реакционного сосуда. Концентрации H_2, O_2 и M — третьей частицы, вызывающей дезактивацию атомного водорода, пропорциональны давлению p; N — индекс у константы скорости реакции.

Водородные атомы накапливаются в системе в большей мере, чем кислородные атомы и свободные гидроксилы, поэтому реакции обрыва цепи будут происходить главным образом за счет водородных атомов.

Для скоростей образования атомного кислорода, атомного водорода и гидроксила можно написать следующие уравнения:

$$\partial n_1/\partial t = a_2 n_2 - a_1 n_1 \qquad (79)$$

$$\partial n_2/\partial t = a_3 n_3 + a_1 n_1 - a_2 n_2 - a_4 n_2 - a_5 n_2 \qquad (80)$$

$$\partial n_3/\partial t = 2k_0 n_0^2 + a_1 n_1 + a_2 n_2 - a_3 n_3 \qquad (81)$$

Для упрощения расчетов можно предположить, что в некотором интервале времени концентрации атомов кислорода и гидроксила становятся стационарными *, т. е.

$$\partial n_1/\partial t = \partial n_3/\partial t = 0 \qquad (82)$$

Решая систему уравнений (79) и (81) с учетом (82), все концентрации активных частиц можно выразить через концентрации атомного водорода n_2 и исходных веществ.

Складывая выражения (79) и (81), находим

$$n_3 = \frac{2}{a_3}\left(k_0 n_0^2 + a_2 n_2\right) \qquad (83)$$

* Применять принцип стационарности при рассмотрении разветвленных цепных реакций нельзя, так как очевидно, что концентрация радикалов не может быть в этом случае стационарной. Для упрощения решения Н. Н. Семенов предложил так называемый *метод квазистационарных концентраций*, которым мы выше и воспользовались. Этот метод сводится к тому, что концентрации всех радикалов, кроме одного, концентрация которого наибольшая, принимаются постоянными. Такой подход в некоторых случаях позволяет упростить задачу нахождения уравнения скорости процесса в достаточно хорошем приближении.

Подставляя (83) в (81), получим

$$n_1 = a_2 n_2 / a_1 \quad (84)$$

Подставляя (83) и (84) в (80), находим

$$\partial n_2/\partial t = 2k_0 n_0^2 + (2a_2 - a_4 - a_5)\, n_2 \quad (85)$$

или, положив

$$2a_2 - a_4 - a_5 = \varphi \quad (86)$$

получим

$$\partial n_2/\partial t = 2k_0 n_0^2 + \varphi n_2 \quad (87)$$

Решение этого дифференциального уравнения будет

$$n_2 = \frac{2k_0 n_0^2}{\varphi}\,(e^{\varphi t} - 1) \quad (88)$$

Подставляя (88) в (83) и полученное выражение в (78), находим

$$\frac{\partial n_0 x}{\partial t} = a_3 n_3 = \frac{2k_0 n_0^2}{a_3 \varphi}\,[2a_2 e^{\varphi t} - 2a_2 + \varphi) \quad (89)$$

Пользуясь выражением для скоростей процессов из табл. 31, подставляем в выражение (86) a_i как функции p, тогда получим

$$\varphi = 2k_2 p - k_4 p^2 - k_5 S \quad (90)$$

Это выражение можно записать в виде

$$\varphi = (p - p_1)(p_2 - p) \quad (91)$$

где p_1 и p_2 — корни квадратного уравнения

$$k_4 p^2 - 2k_2 p + k_5 S = 0 \quad (92)$$

Решая это квадратное уравнение, находим

$$p_2 = \frac{k_2 + \sqrt{k_2^2 - 4k_4 k_5 S}}{2k_4} \quad (93)$$

$$p_1 = \frac{k_2 - \sqrt{k_2^2 - 4k_4 k_5 S}}{2k_4} \quad (94)$$

В интервале давлений от p_1 до p_2 величина φ положительна, вне их — отрицательна. При отрицательном φ концентрация n_2 и тем самым скорости реакции не могут быстро возрастать, так как из выражения (86) видно, что в этом случае реакции обрыва доминируют над реакциями разветвления.

При $\varphi = 0$ решение уравнения (87) дает

$$n_2 = 2k_0 n_0^2 t \quad (95)$$

а уравнение (78) после подстановки в него (83) с учетом (95) переходит в уравнение

$$\partial n_0 x/\partial t = 2k_0 n_0^2 (1 + 2a_2 t) \quad (96)$$

т. е. реакция становится самоускоряющейся. Условие $\varphi = 0$, таким образом, является условием перехода реакции от медленной к самоускоряющейся. В области $\varphi > 0$ реакция протекает как самоускоряющаяся с тем большим самоускорением, чем больше φ. В этом случае реакции разветвления цепи доминируют над реакциями их обрыва.

Из выражения (92) видно, что пределы давления p_1 и p_2, при которых реакция переходит в самоускоряющуюся, зависят от температуры, так как константа скорости разветвления цепи k_2 зависит от температуры по экспоненциальному закону

$$k_2 = k e^{-E/RT} \quad (97)$$

Эти уравнения приближенно описывают опытные данные только при низких давлениях. В области высоких давлений появляется третий предел, наличие которого не вытекает из рассмотренной нами схемы. При высоких давлениях следует учитывать реакции продолжения цепи через $HO_2^{\bullet}$, а также возможность зарождения активных частиц на стенках реакционного сосуда.

Рассмотренный нами вывод кинетики процесса является приближенным не только потому, что мы упростили схему процесса, но и потому, что мы пользовались методом квазистационарных концентраций, который для данного случая недостаточно обоснован. Более строгое решение задачи можно получить, рассматривая решение системы дифференциальных уравнений (79)—(81) в общем виде. Такое решение можно провести, но расчет получается очень сложный и громоздкий.

Строгое решение мы рассмотрим на более общем примере (см. § 8).

Пользуясь уравнениями (79), (80) и принципом стационарности (82), можно получить уравнение, характеризующее кинетику процесса с учетом выгорания (расходования исходных продуктов). Подставляя в (78) выражение (83), получим

$$\partial n_0 x/\partial t = 2\left(k_0 n_0^2 + a_2 n_2\right) \quad (98)$$

Для упрощения расчета будем рассматривать случай низких давлений, когда p близко к p_1. Тогда скоростью реакции с $N = 4$ (см. табл. 31) можно пренебречь, а следовательно, выражение (81) запишется в виде

$$\partial n_2/\partial t = 2k_0 n_0^2 + (2a_2 - a_5)\, n_2 \quad (99)$$

Отбрасывая слагаемое, определяющее скорость зарождения цепи как малую величину и заменяя давление на пропорциональную величину — концентрацию кислорода, из выражений (98) и (99) получим

$$\partial [O_2]/\partial t = k_2' [O_2]\,[H] \quad (100)$$

и

$$\partial [H]/\partial t = \{k_2' [O_2] - k_5 S\}\,[H] \quad (101)$$

Деля выражение (90) на (89), находим

$$-\frac{\partial [H]}{\partial [O_2]} = \frac{k_2' [O_2] - k_5 S}{k_2' [O_2]} \quad (102)$$

Проинтегрируем это выражение, принимая во внимание, что при концентрации кислорода, равной начальной, т. е. когда $[O_2] = [O_2]_0$, концентрация атомного водорода практически равна нулю, тогда получим

$$[H] = [O_2]_0 - [O_2] + \frac{k_5 S}{k_2} \ln \frac{[O_2]}{[O_2]_0} \tag{103}$$

Подставляя это выражение в (100), находим

$$\frac{\partial [O_2]}{\partial t} = k_2' [O_2] \left\{ [O_2]_0 - [O_2] + \frac{k_5 S}{k_2} \ln \frac{[O_2]}{[O_2]_0} \right\} \tag{104}$$

Скорость реакции, согласно этому уравнению, вначале увеличивается, затем проходит через максимум, расположенный вблизи половины полного превращения, и падает к концу реакции. Из вывода этого уравнения видно, что оно носит приближенный характер и может быть справедливым в некотором среднем интервале времени течения процесса.

Современная теория цепных реакций позволяет получить уравнения цепных процессов, когда изменениями концентраций исходных продуктов можно пренебречь. Эти уравнения характеризуют начальные условия реакции. В этих начальных стадиях реакции проявляются рассмотренные выше явления пределов самовоспламенения. В общем случае учет выгорания или расходования в результате реакции исходных продуктов приводит к системе нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных, решение которых сложно: мы такие решения рассматривать не будем. Однако, если одна реакция является медленной, а другие совершаются быстро, то система уравнений заменяется одним, которое легко решается.

Пусть, например, мы имеем цикл превращений

$$A' \longrightarrow A'' \longrightarrow A''' \longrightarrow A' \tag{105}$$

Если первая реакция медленная, а остальные совершаются быстро, время развития всего цикла сводится к времени развития реакции $A' \rightarrow A''$. За это время при разветвленном процессе возникает вместо одной молекулы A' по крайней мере две молекулы и, кроме того, одна молекула конечного продукта X. Следовательно, каждой погибшей молекуле A' соответствует появление одной молекулы конечного продукта X, поэтому

$$-\partial a'/\partial t = \partial x/\partial t \tag{106}$$

где a' и x — количество молекул A′ и X в единице объема в момент времени t.

Эта скорость определяет число ежесекундно развивающихся циклов. Так как время развития цикла определяется первой бимолекулярной реакцией взаимодействия активных частиц A' с исходными молекулами A, то

$$\partial x/\partial t = k a' a \tag{107}$$

где

$$a = a_0 - x \tag{108}$$

В этом равенстве a_0 — исходная концентрация молекул A; x — концентрация образовавшегося конечного продукта.

Интегрируя выражение (106), находим

$$a' = a_0' + x \tag{109}$$

где a_0' — концентрация активных частиц в начальный момент времени.

Подставляя (108) и (109) в (107), получаем

$$\partial x/\partial t = k\left(a_0' + x\right)\left(a_0 - x\right) \tag{110}$$

Опыт показывает, что уравнению (110) подчиняется большое число цепных реакций. Интегрируя это уравнение, получаем

$$t = \frac{1}{k\left(a_0' + a_0\right)} \ln \frac{a_0' + x}{\left(a_0 - x\right) a_0''} \tag{111}$$

где $a_0'' = a_0'/a_0$

Если $x \gg a_0'$, а $a_0 \gg x$ то, пренебрегая малыми величинами, находим

$$t = \frac{1}{k a_0} \ln \frac{x}{a_0 a''} \tag{112}$$

т. е.

$$x = \alpha e^{t/\tau} \tag{113}$$

где

$$\tau = 1/k a_0 \quad \text{и} \quad \alpha = a_0 a_0''$$

Нетрудно увидеть, что по уравнению (110) скорость такой реакции проходит через максимум, когда $x = \left(a_0 - a_0'\right)/2$. Это значит, что вначале реакция идет с ускорением. Если построить график зависимости количества конечного продукта от времени, то он будет иметь вид, показанный на рис. 57. Кривая $x - f(t)$ имеет точку перегиба.

Концентрация активных атомов в случае разветвленных цепных реакций может стать в десятки и сотни тысяч раз выше равновесных. Это показал В. Н. Кондратьев прямыми опытами для разреженного пламени водорода при температурах значительно ниже 1000 °C, в котором концентрация атомов водорода достигает 10 % от общего содержания водорода в смеси. Эта концентрация в 10^5 раз больше термодинамически равновесной.

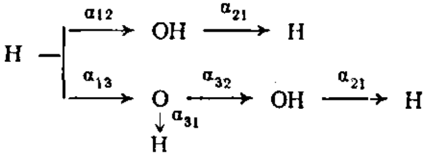
При выводе уравнения (110) рекомбинацией промежуточных продуктов мы пренебрегли. Если учесть гибель промежуточных продуктов

Рис. 57. Зависимость количества конечного продукта x от времени t для цепной химической реакции.

вследствие рекомбинации, то концентрация A′ к концу реакции может падать, хотя количество конечного продукта еще продолжает расти. Соответственно в формуле (110) будет присутствовать дополнительный отрицательный член, абсолютное значение которого растет с увеличением концентрации конечного продукта x. Как показал Н. Н. Семенов, такая рекомбинация достаточно точно может быть учтена только для простейших случаев методами числового интегрирования.

Уравнения (110) и (111) описывают кинетику самоускоряющегося процесса во все время его течения. Однако только на основании уравнений, рассмотренных в § 6 и 8 этой главы, можно сказать, при каких давлениях и температурах разветвленный процесс будет самоускоряющимся ($\tau > 0$) и при каких — затухающим ($\tau < 0$).

Рассмотрим еще один возможный упрощенный вывод двух пределов самовоспламенения. Напишем схему цикла так, чтобы в конце цикла регенерировался именно тот тип промежуточного продукта, которым обусловлено развитие этого цикла. Так, для реакции горения водорода, которую можно изобразить в виде последовательных реакций, приведенных в табл. 31, цикл можно представить схемой



Указанный сложный цикл состоит из трех простых циклов, каждый из которых заканчивается генерацией атомов водорода. Вероятность того, что осуществиться развитие данного простого цикла, определяется произведением вероятностей α_{ij} для каждой стадии этого цикла. Так, вероятность развития первого цикла

$$\delta_1 = \alpha_{12}\alpha_{21} \tag{114}$$

вероятность развития второго цикла

$$\delta_2 = \alpha_{13}\alpha_{32}\alpha_{21} \tag{115}$$

и вероятность развития третьего цикла

$$\delta_3 = \alpha_{13}\alpha_{31} \tag{116}$$

Пусть $\varkappa_1$ — число молекул промежуточного продукта, который получается, если осуществится первый цикл; $\varkappa_2$ — число молекул промежуточного продукта, который получается при развитии второго цикла и т. д. Тогда развитие всех простых циклов даст в среднем

$$\omega = \varkappa_1\delta_1 + \varkappa_2\delta_2 + \varkappa_3\delta_3 \tag{117}$$

молекул промежуточного продукта* (в рассматриваемом примере все $\varkappa_i$ равны единице).

Условие стационарности процесса представится в виде $\omega = 1$. Это есть условие перехода процесса от затухания к самоускорению, например, самовоспламенение газовой смеси возможно, если процесс идет с нарастанием скорости, т. е. если $\omega > 1$. Поэтому условие $\omega = 1$ дает уравнение пределов самовоспламенения, т. е. позволяет установить связь между давлением p_1, температурой T и другими физическими параметрами, характеризующими такое состояние газовой смеси, когда при соответствующем, хотя бы незначительном, изменении p и T может наступить самовоспламенение.

Для расчета пределов самовоспламенения необходимо с помощью закона действующих масс найти α_{ij}. Чтобы учесть роль диаметра сосуда, закон действующих масс применяют не с подсчетом значения скорости реакций в единице объема, как это обычно делается, а с подсчетом скорости данного вида реакций во всей реагирующей системе.

Пусть u — концентрация молекул наиболее медленно реагирующего с исходным активного промежуточного продукта (например, атомов H в приведенной выше схеме), а c — концентрация всего исходного продукта, который реагирует по бимолекулярной схеме с активными молекулами промежуточного продукта. Тогда для скорости реакций в объеме (числа реагирующих молекул в единицу времени) будем иметь

$$Z_1 = k_1 u c v \tag{118}$$

где v — объем реакционного сосуда.

Если принять, что активный промежуточный продукт гибнет при тройных соударениях, то для числа случаев гибели в объеме получаем

$$Z_2 = k_2 u c^2 v \tag{119}$$

Кроме того, активный промежуточный продукт может гибнуть в результате соударений активных молекул со стенками сосуда. Ежесекундное число случаев гибели на стенках будет

$$Z_3 = k_3 u S \tag{120}$$

где S — поверхность стенок сосуда, в котором происходит реакция.

Вероятность каждой из этих реакций определяется относительным числом соответствующих реакций:

$$\alpha_{ij} = \frac{Z_i}{Z_1 + Z_2 + Z_3} \tag{121}$$

Если принять, что более быстро реагирующие активные вещества (например, ·OH и O в приведенной выше схеме) не гибнут

---

* В данном случае среднее значение находим как математическое ожидание случайной величины. *Математическим ожиданием* случайной величины дискретного типа называется сумма возможных ее значений, умноженных на соответствующие вероятности.

в объеме и на поверхности вследствие кратковременности их жизни, то $\alpha_{21} = \alpha_{32} = \alpha_{31} = 1$, а так как $\alpha_{12} = \alpha_{13}$, то $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = \alpha_{12}$. Следовательно:

$$\omega = (\varkappa_1 + \varkappa_2 + \varkappa_3)\,\alpha_{12} \tag{122}$$

Подставляя в это выражение значение α_{12}, получим

$$\omega = \frac{Z_1(\varkappa_1 + \varkappa_2 + \varkappa_3)}{Z_1 + Z_2 + Z_3} \tag{123}$$

Зная ω, можно найти скорость нарастания концентрации активных центров в начальный период реакции, когда убылью исходных продуктов еще можно пренебречь.

Действительно, полагая, согласно показанному выше, что

$$\omega = 1 \tag{124}$$

выражение (123) можно записать в следующем виде:

$$(\varkappa_1 + \varkappa_2 + \varkappa_3 - 1)\,Z_1 - Z_2 - Z_3 = 0 \tag{125}$$

Подставляя в (125) значения Z_1, Z_2 и Z_3 согласно равенствам (118)—(120) и сокращая, получим

$$(\varkappa_1 + \varkappa_2 + \varkappa_3 - 1)\,k_1c - k_2c^2 - k_3\frac{S}{v} = 0 \tag{126}$$

Для рассматриваемого случая $\varkappa_1 = \varkappa_2 = \varkappa_3 = 1$ поэтому уравнение (126) запишется

$$2k_1c - k_2c^2 - k_3\frac{S}{v} = 0 \tag{127}$$

Так как полученное уравнение является относительно концентрации уравнением второй степени, существуют два значения концентрации, удовлетворяющие этому уравнению, а следовательно, и исходному условию (124). Но, как было показано, выражение (124) является условием перехода процесса от затухания к самовоспламенению. Поэтому уравнение (127) есть уравнение двух пределов самовоспламенения. Это уравнение дает два значения концентраций c_1 и c_2, которые ограничивают область воспламенения. Воспламенение, или, другими словами, самоускоренный процесс, возможен в области концентрации $c_1 \leqslant c \leqslant c_2$.

К такому же результату можно прийти путем расчета периода индукции. Согласно определению Z_1, Z_2 и Z_3 можно написать

$$v\,du/\partial t = Z_1 - Z_2 - Z_3 \tag{128}$$

Учитывая (118)—(120), получаем

$$\partial u/\partial t = (k_1c - k_2c^2 - k_3S/v)\,u = u/\tau \tag{129}$$

где

$$\tau = 1/(k_1c - k_2c^2 - k_3S/v) \tag{130}$$

Из выражения (129) после интегрирования следует

$$u = u_0e^{t/\tau} \tag{131}$$

где τ — масштабный множитель, который в экспоненциальных функциях типа (131) принято называть периодом индукции; u_0 — концентрация активных молекул в начальный момент времени $t = 0$.

Как видно из выражения (131), период индукции есть время, в течение которого концентрация промежуточного продукта увеличивается в e раз.

В этом уравнении не учитывается скорость спонтанного зарождения активных центров, которой в большинстве случаев можно пренебречь. Действительно, пусть мы имеем два двухатомных газа, например H_2 и O_2 находящихся в стеклянных сосудах при достаточно высокой температуре. Тогда в каждом из них устанавливается равновесие типа:

$$H_2 \rightleftarrows H + H$$
$$O_2 \rightleftarrows O + O$$

После смешивания этих газов атомы O и H будут играть роль «затравок», инициирующих цепи. Кроме того, дополнительно могут за счет дальнейшей диссоциации O_2 и H_2 возникать атомы H и O. Обычно скорость этого процесса оказывается значительно меньше скорости образования O и H в результате развития цепи. Поэтому, как правило, этим процессом можно пренебречь.

Для нахождения зависимости периода индукции от температуры необходимо учесть температурную зависимость констант скорости

$$k_1 = k_0e^{-E/RT} \tag{132}$$

Энергию активации реакции гибели при соударении со стенками или при тройных соударениях можно полагать равной нулю, т. е. считать, что k_2 и k_3 не зависят от температуры. После подстановки (131) в (130) получается формула периода индукции, предложенная Н. С. Акуловым для случая не слишком больших концентраций

$$\tau = \tau_0/(c - c_1)(a_2 - c) \tag{133}$$

Здесь $\tau_0 = k_2^{-1}$; c_1 и c_2 — корни уравнения

$$k'^{-E/RT}_e c - c^2 - k''d_0^{-1} = 0 \tag{134}$$

где $k' = k_0/k_2$; $k'' = k_3/k_2$; $d_0 = v/S$ — величина, пропорциональная диаметру сосуда.

Условие пределов самовоспламенения $\omega = 1$ эквивалентно условию $\tau = \infty$. Действительно, в этом случае из уравнения (131) следует $u = u_0$, т. е. процесс является стационарным.

Таким образом, из уравнения (133) вытекает, что существуют два предела самовоспламенения. Период индукции становится равным бесконечности при концентрациях $c = c_1$ и $c = c_2$. Эти концентрации, соответствующие двум пределам воспламенения, могут быть найдены из уравнения (134). Они равны

$$c_{1,2} = \frac{1}{2}k'e^{-E/RT} \pm \sqrt{ke^{-2E/RT} - 4k''d_0^{-1}} \tag{135}$$

Из уравнения (133) вытекает, что при $c < c_1$ или $c > c_2$ параметр τ отрицателен, и, следовательно, согласно (131), процесс

будет затухающим. В области $c_1 < c < c_2$, $\tau > 0$ и процесс будет протекать с самоускорением.

В области не слишком больших c формула (133) хорошо согласуется с опытом. При малых c в формуле (134) можно пренебречь величиной c^2, поэтому для концентрации, соответствующей нижнему пределу $c_{нижн}$ получаем

$$c_{нижн} = \left(k''/k'd_0\right) e^{-E/RT} \qquad (136)$$

Нужно отметить, что рассмотренный вывод двух пределов справедлив при неинтенсивной гибели активных частиц на стенках. Если активные частицы гибнут интенсивно, расчеты, проведенные впервые Н. Н. Семеновым, дают уравнения типа

$$k'e^{-E/RT}c - c^2 - k_2''\tau_0^{-2}c^{-1}D = 0 \qquad (137)$$

где D — коэффициент диффузии.

Однако при высоких давлениях формулы (133) и (134) неприменимы, так как в основу их выводов положено условие, что тройные соударения ведут к дезактивации активных центров реакции.

Из сказанного следует, что большие концентрации (выше второго предела) тормозят процесс, а это противоречит элементарным представлениям химической кинетики, согласно которым скорость процесса растет с увеличением концентрации.

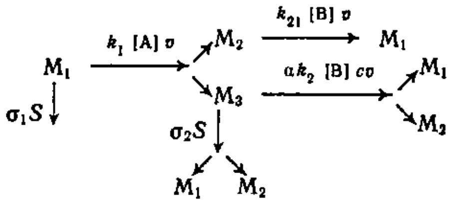
Цепной процесс никогда не идет по одному пути. Для каждой суммарной реакции всегда возможно протекание по нескольким путям или в случае цепных реакций по нескольким циклам. Реакция будет идти по тем циклам, которые обеспечивают большую скорость процесса. При высоких давлениях оказываются возможными такие тройные соударения, которые не обрывают цепи, как это будет показано ниже, а наоборот, приводят к зарождению цепей. Теоретически можно обосновать не два, а три предела перехода реакции в самоускоренную. Два предела могут быть частным случаем трех пределов самовоспламенения, когда реакция поставлена в такие условия, что третий предел не может реализоваться.

§ 8. Теория трех пределов самовоспламенения

Свободные радикалы, существующие во время цепного процесса, могут в общем случае обладать различными свойствами. В простейшем варианте можно допустить существование трех типов свободных радикалов: 1) гибнущих на стенках, 2) индиферентных к стенкам и 3) реагирующих с адсорбированными на стенках молекулами с образованием новых свободных радикалов. Возможны и более сложные ситуации, например, существование свободных радикалов, гибнущих на свободной поверхности и взаимодействующих с адсорбированными на поверхности частицами с образованием новых свободных радикалов. Анализ этих более сложных случаев показывает, что они не вносят ничего принципиально нового в конечные результаты, а только усложняют вид ряда зависимостей из-за появления дополнительных коэффициентов, учитывающих вероятность превращения данного типа радикалов по разным направлениям. Можно было бы вместо радикалов рассматривать энергетически возбужденные молекулы. Это также принципиально не изменяет конечных результатов.

Рассмотрим схему реакции, в которой участвуют три типа радикалов с различными свойствами. Наличие таких типов радикалов приводит к процессу, который можно назвать *сопряженным положительно-отрицательным катализом.*

Рассмотрим следующую схему процесса*:



(138)

Здесь активные частицы M_1, вступая в реакцию с субстратом A, дают активные частицы M_2 и M_3. Частицы M_2, вступая далее в реакцию с исходным продуктом B, регенерируют M_1. Активный промежуточный продукт M_3 при тройных соударениях в объеме (с вероятностью α) приводит к регенерации M_1 и M_2. Общая концентрация частиц обозначена c. Разветвление, идущее к M_2, возможно не только в объеме, но и при соударениях M_3 с молекулами B, адсорбированными на стенке, со скоростью σ_2 подхода частиц M_3 к стенкам (S обозначена поверхность стенки; v — объем сосуда).

Для простоты рассмотрим случай, когда все адсорбированные центры заняты. Вероятность $1-\alpha$ дает гибель M_3 в объеме без последующей регенерации активных частиц. Частицы M_1 могут гибнуть на стенках со скоростью σ_1, не выбрасывая в объем никаких новых активных частиц, в отличие от того, что мы имеем при взаимодействии M_3 со стенками. Константы скоростей в объеме обозначены через k_1, k_2 и k_{21}. Концентрацию частиц M_i обозначим через u_i. Тогда можем написать уравнения кинетики, число которых равно числу типов активных частиц, в данном случае — три уравнения. Для учета роли диаметра сосуда (когда этот диаметр не слишком велик) необходимо рассматривать число реакций не в единице объема, а во всем объеме, где идет реакция. Число реакций в объеме прямо пропорционально при этом объему v; число реакций на поверхности прямо пропорционально площади поверхности положительного или отрицательного катализатора.

* Для большинства цепных реакций элементарные реакции и характер всех промежуточных продуктов еще не установлены, поэтому рассмотрим некоторый произвольный пример, который позволяет уяснить принципы расчета пределов самовоспламенения для любой реакции.

В результате можно написать на основе схемы (138) после сокращения на v следующую систему уравнений:

$$\left\{\begin{aligned} \frac{\partial u_1}{\partial t} &= \left\{-k_1[\mathrm{A}] - \sigma_1 R_0^{-1}\right\} u_1 + k_{21}[\mathrm{B}] u_2 + \left\{\alpha k_2 [\mathrm{B}] c + \sigma_2 R_0^{-1}\right\} u_3 \\ \frac{\partial u_2}{\partial t} &= k_1[\mathrm{A}] u_1 - k_{21}[\mathrm{B}] u_2 + \left\{\alpha k_2[\mathrm{B}] c + \sigma_2 R_0^{-1}\right\} u_3 \\ \frac{\partial u_3}{\partial t} &= k_1[\mathrm{A}] u_1 - \left\{\alpha k_2[\mathrm{B}] c + \sigma_2 R_0^{-1}\right\} u_3 \end{aligned}\right. \qquad (139)$$

где $R_0 = v/S$ — величина, пропорциональная радиусу сосуда.

Уравнения (139) называются однородными, так как не содержат членов, не зависящих от u. Система уравнений (139) представляет собой нормальную систему линейных уравнений первого порядка. Такую систему уравнений можно записать в следующем виде:

$$du_i/\partial t = \sum a_{ij} u_i$$

где a_{ij} — постоянные коэффициенты пропорциональности для периода времени, пока воспламенением можно пренебречь.

В рассматриваемом случае

$$\left.\begin{aligned} &a_{11} = -k_1[\mathrm{A}] - \sigma_1 R_0^{-1};\ a_{12} = k_{21}[\mathrm{B}] \\ &a_{13} = \alpha k_2[\mathrm{B}] c + \sigma_2 R_0^{-1} \\ &a_{21} = k_1[\mathrm{A}];\ a_{22} = -k_{21}[\mathrm{B}];\ a_{23} = \alpha k_2[\mathrm{B}] c + \sigma_2 R_0^{-1} \\ &a_{31} = k_1[\mathrm{A}];\ a_{32} = 0;\ a_{33} = -\alpha k_2[\mathrm{B}] c - \sigma_2 R_0^{-1} \end{aligned}\right\} \qquad (141)$$

Линейные однородные дифференциальные уравнения типа (140) решаются подстановкой

$$u_1 = u_{01} e^{k^* t};\quad u_2 = u_{02} e^{k^* t};\quad u_3 = u_{03} e^{k^* t} \qquad (142)$$

В результате получаем:

$$\left.\begin{aligned} &(a_{11} - k^*) u_{01} + a_{12} u_{02} + a_{13} u_{03} = 0 \\ &a_{21} u_{01} + (a_{22} - k^*) u_{02} + a_{23} u_{03} = 0 \\ &a_{31} u_{01} + (a_{33} - k^*) u_{03} = 0 \end{aligned}\right\} \qquad (143)$$

Так как уравнений всего три, эти уравнения совместимы лишь при определенном значении показателя k^*. Между тем, если поделить все уравнения почленно на u_{01}, то неизвестных будет только два: u_{02}/u_{01} и u_{03}/u_{01}. Для того чтобы такие уравнения были совместимы, определитель, составленный из коэффициентов этих уравнений, должен обращаться в нуль:

$$\begin{vmatrix} a_{11} - k^* & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} - k^* & a_{23} \\ a_{31} & 0 & a_{33} - k^* \end{vmatrix} = 0 \qquad (144)$$

После раскрытия определителя получаем для определения k^* характеристическое уравнение

$$-k^{*3} + (a_{33} + a_{22} + a_{11}) k^{*2} - (-a_{22}a_{33} - a_{11}a_{33} + a_{13}a_{31} - a_{11}a_{22} + a_{12}a_{21}) k^* + \\ + a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} - a_{31}a_{22}a_{13} - a_{12}a_{21}a_{33} = 0 \qquad (145)$$

которое можно записать в следующем виде:

$$-k^{*3} + (a_{33} + a_{22} + a_{11}) k^{*2} - (A_1 + A_2 + A_3) k^* + A = 0 \qquad (146)$$

где

$$A_1 = \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ 0 & a_{33} \end{vmatrix}\quad A_2 = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix}$$
$$A_3 = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}\quad A = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & 0 & a_{33} \end{vmatrix} \qquad (147)$$

Уравнение (147) дает три корня k_1^*, k_2^*, k_3^*, поэтому общее решение может быть записано в виде

$$u_i = \sum_j c_{ij} \exp\left(k_j^* t\right) \qquad (148)$$

Существенную роль при больших температурах будет играть член с наибольшим k_j^*. Обозначим его через k_1^*. Тогда выражение (148) может быть записано в виде

$$u_i = e^{k_1^* t}\left\{c_{i1} + c_{i2}\exp\left[\left(k_2^* - k_1^*\right)t\right] + c_{i3}\exp\left[\left(k_3^* - k_1^*\right)t\right]\right\} \qquad (149)$$

Но величины $k_2^* - k_1^*$ и $k_3^* - k_1^*$ отрицательны, так как по указанному условию $k_1^* > k_2^*$ и $k_1^* > k_3^*$. На этом основании при больших t будем иметь

$$u_i = a_{ij}\exp\left(k_1^* t\right) \qquad (150)$$

Отсюда следует, что если k_1^* отрицательно, процесс затухающий, если $k_1^* = 0$, процесс стационарен, если $k_1^* > 0$, процесс самоускоряющийся.

Рассмотрим случай, когда k_1^* от отрицательных значений переходит к положительным. В области перехода абсолютное значение k_1^* весьма мало [поэтому A в (146) также мало]. Членами, содержащими k_1^{*3} и k_1^{*2} в выражении (146) при малых k_1^* можно пренебречь, и получим общую формулу Н. С. Акулова

$$k_1^* = A/\left(A_1 + A_2 + A_3\right) \qquad (151)$$

Заметим, что если одна реакция, например третья, медленная, а остальные — весьма быстрые, то миноры A_2 и A_3 малы и ими в знаменателе выражения (151) можно пренебречь. В этом случае общая формула (151) переходит в формулу вида

$$k_1^* = A/A_1 \qquad (152)$$

по форме аналогичную формуле Н. Н. Семенова, полученной им для несколько иного случая, когда диффузия и роль стенок не учитывались. Однако в формуле Н. Н. Семенова величины A_1 и A были независимыми от σ_1/R_0 и σ_2/R_0, поэтому для газовых смесей такого рода формулы неприменимы.

Наконец, если сумма миноров $A_1 + A_2 + A_3$ мала, то в выражении (146) можно пренебречь только членом, содержащим k_1^{*3}, и решать получающееся квадратное уравнение.

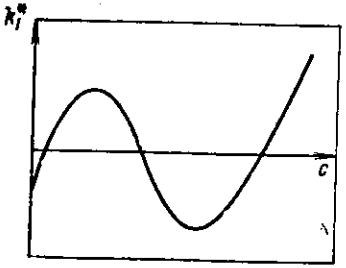


Рис. 58. Зависимость константы k_1^* от концентрации c, рассчитанная по уравнению (151).

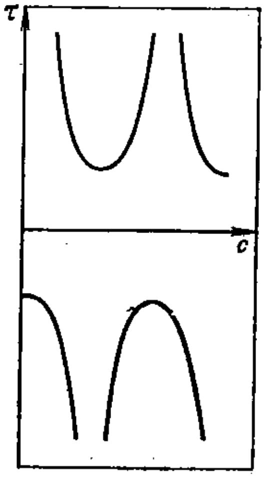


Рис. 59. Зависимость периода индукции от концентрации [по уравнению (154)].

Из формулы (151) находим условие взрыва

$$A/\sum A_i > 0 \tag{153}$$

Это означает, что знак детерминанта A должен быть таким же, как и знак суммы его миноров. Например, для двух активных центров сумма миноров отрицательна, а следовательно, взрыв возможен, если $A < 0$; если для трех активных центров $\sum A_i > 0$ то взрыв возможен, если $A > 0$.

Зависимость k_1^* от c, рассчитанная по уравнению (151), приведена на рис. 58.

Если обозначить $1/k_1^*$ через τ то из формулы (148) видно, что τ является масштабным множителем времени; чем больше τ, тем больше время достижения данной степени превращений. Это есть знакомая нам величина — период индукции.

Применяя соотношение (151), находим для периода индукции $\tau = k_1^{*-1}$ на основании (141) и (146) следующее выражение:

$$\tau = \frac{\tau_0'}{k_1c^3 - a_2'c^2 + a_1'k_1c - a_0'} \tag{154}$$

где

$$\tau_0' = \frac{A_1 + A_2 + A_3}{2k_{21}k_2\alpha\gamma(1-\gamma)^2c} \tag{155}$$

$$a_2' = \frac{\sigma_1R_0^{-1}}{2\alpha\gamma};\quad a_1' = \frac{\sigma_2R_0^{-1}}{k_2\alpha(1-\gamma)};\quad a_0' = \frac{\sigma_1\sigma_2\left(R_0^{-1}\right)^2}{2k_2\alpha\gamma(1-\gamma)}$$

При этом принималось, что так как c — общая концентрация исходных продуктов, то $[A] = \gamma c$, а $[B] = (1-\gamma)c$, где γ — мольная доля вещества А. Величина τ_0' в этом уравнении является функцией концентраций, но, как показывает расчет, мало меняется с изменением концентрации. Зависимость τ от c соответствующая уравнению (154), показана на рис. 59.

Энергией активации при тройных соударениях можно пренебречь (ее учет не вносит изменений в окончательные результаты). Что касается константы скорости k_1, то она будет зависеть от температуры

$$k_1 = k_{01}e^{-E/RT} \tag{156}$$

Подставляя (156) в (154), найдем зависимость периода индукции от концентрации и температуры:

$$\tau = \frac{\tau_0}{e^{-E/RT}(c^3 - a_1c) - a_2c^2 - a_0} \tag{157}$$

где

$$\tau_0 = \frac{\tau_0'}{k_{01}};\quad a_2 = \frac{a_2'}{k_{01}};\quad a_0 = \frac{a_0'}{k_{01}}$$

Это уравнение хорошо согласуется с опытом. Оно показывает, что период индукции при высоких давлениях положителен, и, следовательно, здесь возможно самовоспламенение газовых смесей. Уравнение пределов самовоспламенения получается, если принять $\tau = \infty$, т. е. условием самовоспламенения является равенство нулю знаменателя выражения (157) *:

$$e^{-E/RT}(c^3 + a_1c) - a_2c^2 - a_0 = 0 \tag{158}$$

Это уравнение дает три значения концентраций, соответствующих трем пределам самовоспламенения. В области низких давлений ($p < p_1$) $\tau < 0$, т. е. самовоспламенение невозможно вследствие интенсивной гибели активных частиц M_1 на стенках. При повышении давления интенсивность этой гибели уменьшается из-за уменьшения числа соударений частиц M_1 со стенкой вследствие возрастания числа реакций в объеме за счет двойных соударений частиц M_1 с исходным веществом А. Вместе с тем ослабляется и интенсивность разветвлений за счет соударений частиц M_3 со стенкой. По мере дальнейшего роста давления уменьшение роли частиц M_3 в реакции становится настолько значительным, что k_1^* и соответственно τ снова могут сделаться отрицательными; тогда получаем второй предел ($p = p_2$), выше которого самовоспламенение становится невозможным вплоть до тех пор, пока давление не достигнет третьего предела ($p = p_3$). При этом достаточно высоком давлении роль стенок становится наименьшей как в отношении их отрицательного катализа, приводящего к гибели M_1, так и в отношении положительного катализа, приводящего к разветвлению при соударении M_3 со стенкой. Роль разветвлений за счет тройных соударений в объеме, наоборот, становится теперь максимальной. Это и приводит снова к переходу k_1^* и τ в положительную область, т. е. к воспламенению выше третьего предела по давлению.

* При обращении в нуль числителя выражения (157) при определении τ необходимо учитывать k^{*2} в (146).

Для того чтобы уравнение (158) имело три положительных корня, необходимо выполнение условия

$$\eta = a_1 a_2 / a_0 > 9 \qquad (159)$$

Легче всего в этом убедиться, если исходить из равенства трех положительных корней $c_1 = c_2 = c_3$. Тогда уравнение (158) вырождается в следующее:

$$(c - c_1)^3 = 0$$

Раскрывая его, получим предельный случай, показывающий, что произведение коэффициентов при средних членах в девять раз больше произведения коэффициентов при крайних членах. Из уравнений (155) и (159) находим

$$\eta = 1/\alpha$$

т. е. при достаточно малых α имеют место все три корня, следовательно, все три предела. Кривая, соответствующая этому уравнению, представлена на рис. 56. Как видно, согласие опыта с теорией получается хорошим.

На более поздних стадиях реакции, когда в достаточной мере возрастут концентрации промежуточных продуктов, существенную роль начинают играть процессы обрыва цепи в объеме за счет встречи M_1, M_2 и M_3 друг с другом *:

$$M_1 + M_2 \rightarrow \text{ГИБЕЛЬ}$$

т. е. два промежуточных продукта, взаимодействуя, дают какой-либо третий или промежуточный, или даже конечный продукт. Для учета этих процессов необходимо в уравнении (139) ввести отрицательный член, пропорциональный произведениям $u_i u_j$. В настоящее время не существует математических методов решения такого рода сложных уравнений в общем виде.

Однако для начальных стадий, когда u_i и u_j малы, такими произведениями можно пренебречь как малыми (второго порядка), и тогда мы снова возвращаемся к уравнениям типа (139).

Рассмотренный здесь метод расчета, учитывающий влияние размеров сосуда на кинетику цепных превращений, применим только в случае, когда: 1) гибель (адсорбция) молекул промежуточных продуктов на стенках не является интенсивной; 2) коэффициенты диффузии для активных центров достаточно велики. В этом случае концентрации промежуточных продуктов в центральной части сосуда и вблизи стенок мало отличаются, т. е. концентрационное поле в первом приближении является плоским (рис. 60, *а*).

При интенсивной гибели молекул промежуточного продукта на стенках реакционного сосуда концентрация его вблизи стенок

* Таким процессом может быть, например $H + \cdot OH + M \rightarrow H_2O + M$, где M — третий партнер. Это явление было названо Н. Н. Семеновым *«взаимодействием цепей»*. Он показал большую роль этого процесса в реакциях горения углеводородов.

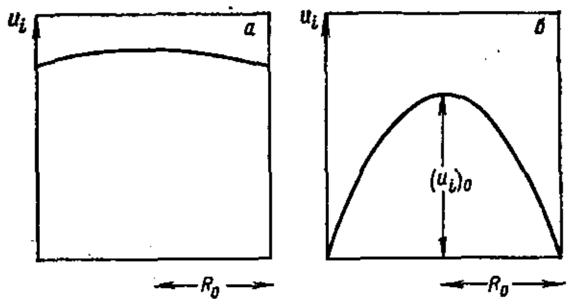


Рис. 60. Концентрационное поле при неинтенсивной гибели активных частиц на стенках реакционного сосуда и больших коэффициентах диффузии активных частиц (*а*) и при интенсивной гибели активных частиц на стенках реакционного сосуда (*б*).

становится равной нулю. Вид концентрационного поля в этом случае показан на рис. 60, *б*.

Для плоского концентрационного поля скорость гибели активных частиц обратно пропорциональна R_0. Для случая, когда концентрационное поле соответствует рис. 60, *б*, скорость гибели обратно пропорциональна R_0^2. (Величина $2R_0$ есть толщина реагирующего слоя в плоскопараллельном сосуде или диаметр сосуда в случае шарообразного или цилиндрического слоя.)

Причина этого различия заключается в следующем. Если мы увеличим размеры сосуда в два раза в случае почти плоского концентрационного поля, то средний путь частиц от точки их возникновения до стенок увеличится в два раза. Наоборот, в случае концентрационного поля, изображенного на рис. 60, *б*, при увеличении размеров сосуда в два раза уменьшается градиент (т. е. крутизна) концентрационного поля и, как легко показать, в два раза уменьшается поток частиц в соответствующих точках. Кроме того, в два раза увеличивается длина пути частиц. Поэтому скорость гибели уменьшается в четыре раза.

ГЛАВА VIII

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ

А. Я. Розовский

§ 1. Основные понятия и определения

Почти все химические реакции протекают в *гетерогенных системах*, включающих две или более фаз. Даже радикально-цепная реакция в смеси газов, где гомогенность системы кажется очевидной, на самом деле происходит в гетерогенной системе, включающей газовую фазу и стенки сосуда. С участием поверхности

стенок обычно протекают по крайней мере две стадии радикально-цепной реакции: инициирование и обрыв.

Назовем фазы и границы (поверхности) раздела фаз *структурными элементами* химической системы. В случае радикально-цепной реакции система, вообще говоря, включает две фазы (газ и стенка) и поверхность раздела, однако, в химических реакциях «участвует» всего два элемента: газовая фаза и поверхность. Это и есть необходимый минимум для того, чтобы реакция была гетерогенной. Адсорбция частиц из газовой фазы и их превращения на поверхности тоже гетерогенные реакции.

Заметим, что многие стадии радикальноцепной реакции могут протекать в газовой фазе без участия поверхности, т. е. гомогенно, и суммарный процесс представляет собой сложную комбинацию гомогенных и гетерогенных реакций. Его можно провести и гомогенно, если «запретить» участие в реакции стенок. Это возможно, если стенка химически инертна или если реакция в объеме протекает столь быстро, что частицы из пристеночной зоны не успевают продиффундировать в объем и принять в ней участие.

Таким образом, гетерогенность реакции обусловлена участием в ней частиц по крайней мере из двух структурных элементов системы, причем реакция может идти и лишь в одном из них (на поверхности), а второй тогда используется как «резервуар» для реагентов и продуктов реакции. Теперь нам легко определить гетерогенную реакцию.

Гетерогенной химической реакцией называется химическая реакция, которая протекает с участием частиц, находящихся в двух или более структурных элементах системы (фазах, поверхностях раздела фаз).

Поскольку реакция в гетерогенной системе может протекать и в объеме фаз и на поверхности их раздела, а в более экзотических случаях и на ребрах кристалла и в отдельных «точках» (например, вершинах кристалла), требуется более строгое определение скорости реакции, чем было дано ранее. В общем случае *скоростью химической реакции* называется количество частиц (молекул, ионов, атомов) данного вида, реагирующих в единицу времени *в единице реакционного пространства*. Реакционным пространством и является объем, поверхность, иначе говоря, место локализации реакции.

Для реакции в объеме скорость реакции $w_V = kf(c_i) = (1/V)\,\frac{dn}{dt}$ для реакции на поверхности $w_S = kf(c_i) = (1/S)dn/dt$. В эти равенства включены и выражения $kf(c_i)$, вытекающие из основного постулата кинетики, чтобы подчеркнуть, что именно рассматриваемые здесь величины скорости реакции являются предметом этого постулата.

Теперь мы располагаем двумя определениями скорости реакции: одним, данным в начале книги (количество молекул, реагирующих в единицу времени), и другим, введенным в этом параграфе. Во избежание путаницы, введенную здесь скорость реакции будем называть *удельной скоростью реакции*, как ее чаще всего называют в литературе по кинетике гетерогенных реакций.

Несколько слов о других новых терминах, с которыми мы столкнемся в этой главе. Мы уже пользовались понятием системы. Будем считать, что *химическая система* полностью определена, если заданы совокупность веществ, совокупность структурных элементов системы (фазовый состав), совокупность химических реакций, особенности обмена системы со средой и такие параметры системы и составляющих ее элементов, как температура, концентрации веществ и их распределение, а также размеры элементов: объемы отдельных фаз и величины поверхностей раздела фаз.

По особенностям обмена веществом со средой различают *открытые и закрытые системы*. В открытых системах через систему протекает стационарный поток вещества, включающий все реагенты и продукты реакции. В закрытых системах обмен веществом со средой отсутствует. Возможны и промежуточные случаи. Например, в барботажном реакторе через находящуюся в нем жидкость, содержащую по крайней мере один из реагентов или продуктов, проходит стационарный поток пузырьков газа, реагирующего с жидкостью. Состав жидкости изменяется во времени вследствие реакции, состав подаваемого газа постоянен. О таких системах говорят, что система открыта по газу. Если в эту систему наряду с газом подавать и одновременно отбирать жидкость с постоянной скоростью, то она станет открытой.

Химические реакции в открытых системах обычно протекают стационарно, т. е. таким образом, что состав смеси и скорости всех реакций в любой точке системы не изменяются во времени (хотя и изменяются в пространстве, по крайней мере вдоль оси потока). Такой режим называют *стационарным режимом* или *стационарным состоянием*. В закрытой системе концентрации компонентов реакционной смеси изменяются за счет протекания реакций, что ведет за собой изменения скоростей реакций. Следовательно, в закрытых системах химические реакции протекают *нестационарно*.

Нестационарная реакция может протекать таким образом, что концентрации всех промежуточных веществ и соответственно скорости всех стадий не отличаются существенно от их значений, которые наблюдались бы в стационарном процессе. Такую реакцию (последовательность стадий) называют *квазистационарной*. Например, если последовательность стадий в закрытой системе включает одну медленную стадию, константа скорости которой намного меньше констант остальных стадий, то изменение концентрации реагентов (причина нестационарности) происходит с малой скоростью, определяющейся скоростью медленной стадии, в то время как концентрации всех промежуточных продуктов изменяются с относительно большими скоростями и становятся весьма близкими к стационарным значениям. Медленную стадию в стационарной или квазистационарной последовательности стадий называют *лимитирующей стадией*, для нестационарной этого понятия не существует.

В стационарной или квазистационарной реакции скорость расходования реагентов равна скорости образования продуктов реакции (умноженной на отношение стехиометрических коэффициентов); в нестационарной реакции эти скорости могут различаться сколь угодно сильно.

Наконец, в закрытой системе с течением времени установится равновесие и если систему вывести из него (например, добавив один из компонентов реакционной смеси) система будет релаксировать к равновесию за счет протекания химических реакций в требуемом направлении. Аналогично ведет себя открытая система, но она релаксирует к стационарному состоянию. Времена релаксации, т. е. времена установления стационарного состояния зависят от скоростей химических реакций и от способа проведения процесса (свойств системы). Так, времена релаксации при проведении реакции в режиме идеального смешения гораздо больше, чем в режиме идеального вытеснения. Это значит, что реактор идеального смешения значительно более инерционен, чем реактор идеального вытеснения, так что при изменении, например, состава газового потока новое стационарное состояние будет устанавливаться в течение существенно больших времен.

§ 2. Особенности гетерогенных реакций

Мы уже знаем, что в гетерогенной реакции участвуют вещества, находящиеся в разных фазах. Поэтому одновременно с химической реакцией должны протекать и процессы, связанные с переходом веществ из одной фазы в другую. Такие процессы протекают обычно через стадию адсорбции на поверхности раздела фаз с последующей десорбцией в объем другой фазы или растворением в ней. Часто бывает значительна и роль диффузионных стадий, обеспечивающих обмен частицами между приповерхностными слоями и остальным объемом фазы. Таким образом, гетерогенная реакция обычно включает не только чисто химические реакции, но и ряд стадий иной природы (адсорбция, десорбция, растворение, кристаллизация, диффузия). Соответственно при кинетическом описании гетерогенной реакции приходится учитывать влияние этих стадий *.

Другая особенность гетерогенных реакций — локализация их в одном из структурных элементов системы: на поверхности раздела фаз или в объеме одной из фаз. На поверхности раздела фаз, как правило, протекают реакции с участием твердых веществ, в объеме фазы — реакции с участием жидкости. Встречаются и более сложные случаи, когда одни реакции протекают на поверхности раздела фаз, а другие в объеме фазы. Так, обстоит дело в газофазной радикально-цепной реакции, упоминавшейся в предыдущем параграфе. При рассмотрении таких сложных процессов следует иметь в виду, что образование одних и тех же продуктов в объеме и на поверхности раздела чаще всего происходит в различных реакциях. Например, диссоциация Cl_2 с образованием атомов хлора в объеме газовой фазы протекает по реакции $Cl_2 + M \rightarrow 2Cl + M$ (где M — «третья» частица), а на поверхности — обычно в результате совокупности реакций, включающей по крайней мере две стадии: $Cl_2 + X \rightarrow X \cdot Cl_2$ (адсорбция) и $X \cdot Cl_2 \rightarrow XCl + Cl$ ... где X — адсорбционный центр поверхности).

Наконец, третья особенность гетерогенных реакций связана с тем, что в них «участвуют», как минимум, две фазы, и следовательно, хотя бы одна из них должна быть конденсированной, т. е. представлять собой твердое тело или жидкость. При обычных способах проведения реакций с участием конденсированной фазы поток реагентов из подвижной фазы (газ, жидкость) пропускают через фиксированное количество неподвижной фазы (жидкость, твердое тело). Если неподвижной фазой является жидкость, то наиболее близок к этой схеме барботажный реактор, в котором пузырьки газа барботируют через жидкость; если неподвижная фаза — твердое тело, то реакцию обычно проводят, пропуская поток газа или жидкости через слой зерен твердого реагента. Во всех этих случаях система не является полностью открытой: состав и свойства конденсированной фазы изменяются во времени, что обусловливает нестационарность гетерогенного процесса. Поэтому гетерогенные реакции, как правило, нестационарны (за исключением гетерогенного катализа), и их кинетическое описание фактически является описанием *эволюции системы* — изменения ее свойств во времени.

Суммируем изложенное: гетерогенные реакции включают стадии различной физической природы, локализованы на поверхности раздела или в объеме фазы и представляют собой обычно нестационарные процессы.

Физический смысл процессов, протекающих при гетерогенных реакциях, достаточно прост, однако их математическое описание таковым не является. Очевидно, что поведение системы должно описываться уравнениями в частных производных, включая нестационарные уравнения диффузии и теплопроводности, поэтому в общем случае решение задач кинетики гетерогенных химических реакций требует применения методов теоретической физики. Ситуация облегчается тем, что во многих случаях оказывается допустимым использование квазистационарного приближения, но и это далеко не всегда позволяет получить аналитическое решение, вынуждая ограничиваться численным решением на ЭВМ.

Исключение составляют стационарные гетерогенные реакции, в число которых входят наряду с гетерогенным катализом реакции газа с жидкостью (две подвижные фазы) во встречных потоках. При кинетическом описании стационарных гетерогенных реакций математических трудностей обычно не возникает.

* Кинетика сложных процессов, включающих химические и физические стадии, является предметом рассмотрения в специальном разделе кинетики — макрокинетике. При описании кинетики гетерогенных реакций приходится включать элементы макрокинетики.

9 Зак. 860

Если построить иерархию гетерогенных систем по сложности кинетического описания протекающих в них реакций, то наиболее простыми, конечно, окажутся двухфазные системы. Такие системы содержат не более трех структурных элементов (две фазы и поверхность раздела фаз), поэтому число возможных процессов (адсорбция, растворение и т. п.) в них минимально. Соответственно, при кинетическом описании таких систем физический смысл проводимых операций и получаемых уравнений проявляется наиболее рельефно. В связи с этим получаемая информацию важна для описания процессов в более сложных многофазных системах.

В двухфазных системах содержание каждого компонента системы в разных структурных элементах в общем случае различно и описывается набором концентраций (в фазе I, в фазе II и на поверхности раздела фаз). Концентрации в объеме фаз будем обозначать символом c, а концентрации на поверхности (в моль/см²) — символом θ.

Для упрощения изложения в этой главе будут рассматриваться кинетические закономерности процессов без учета диффузионных и тепловых потоков (полагая, что скорости последних достаточно велики, чтобы концентрации и температура успевали выравниваться); элементы диффузионной кинетики химических реакций изложены в гл. IX.

РЕАКЦИИ В СИСТЕМЕ ГАЗ — ЖИДКОСТЬ

§ 3. Растворение газа в жидкости

Рассмотрим сначала простейший процесс — растворение газа в жидкости, который, хотя и не всегда является реакцией, но зато очень удобен в качестве простейшей модели.

Пусть дана газовая фаза в виде сплошного объема $V_г$ или системы пузырьков, жидкая фаза объема $V_ж$ и поверхность S раздела фаз. В газовой фазе дан растворяющийся газ А концентрации $c_г$; его текущую концентрацию в жидкости обозначим $c_ж$. Задача — описать кинетику растворения, т. е. описать поведение системы во времени.

Выделим основные стадии процесса: диффузия А (в газовой фазе) к поверхности раздела фаз, адсорбция А на поверхности раздела фаз, растворение адсорбированного А и диффузия растворенного А от поверхности раздела в объем жидкости. Будем считать, что перемешивание жидкости и газа осуществляется достаточно интенсивно, чтобы концентрации А у поверхности раздела и в объеме фаз существенно не отличались. Тогда диффузионные стадии не будут влиять на закономерности процесса, и можно рассматривать более простую совокупность стадий — адсорбция, десорбция, растворение, причем во всех этих стадиях «участвует» поверхность раздела.

Запишем уравнения баланса для единицы поверхности раздела фаз. **Удельная скорость адсорбции $w_{ад}$ пропорциональная концентрации** $c_г$ и доле поверхности $(1-\theta)$, свободной от адсорбированных молекул:

$$dn_г/Sdt = w_{ад} = k_{ад}c_г(1-\theta)\,n_{пов} \qquad (1)$$

где $k_{ад}$ — константа скорости адсорбции; $n_{пов}$ — число частиц на единице поверхности при полном ее заполнении.

Поток молекул, десорбирующихся в газовую фазу запишется в виде

$$dn_г/Sdt = w_{дес} = k_{дес}n_{пов}\theta \qquad (2)$$

Если концентрация А в растворе далека от насыщения, удельная скорость растворения будет пропорциональна разности между концентрациями в адсорбированном слое и в растворе с поправкой на отношение плотностей.

Таким образом, удельная скорость стадии растворения будет равна

$$w_р = k_р n_{пов}(\theta - c_ж/n_ж) \qquad (3)$$

где $n_ж$ — число всех частиц в единице объема жидкости.

В уравнения (1)—(3) входят концентрации $c_г$, $c_ж$, θ. Обычно концентрацию А в газовой фазе $c_г$ легко измерить, определение $c_ж$ затруднено, а θ — невозможно. Дадим кинетическое описание системы для наиболее трудного случая, когда известна только одна концентрация — $c_г$.

Из баланса потоков (1)—(3) можно найти изменение концентрации адсорбированного А во времени:

$$n_{пов}\,d\theta/dt = k_{ад}c_г n_{пов}(1-\theta) - k_{дес}n_{пов}\theta - k_р n_{пов}(\theta - c_ж/n_ж) \qquad (4)$$

или

$$d\theta/dt = k_{ад}c_г + k_р(c_ж/n_ж) - (k_{ад}c_г + k_{дес} + k_р)\theta \qquad (5)$$

при очевидном начальном условии $\theta = 0$ при $t = 0$.

В уравнение (5) входит концентрация А в растворе $c_ж$, которая по смыслу задачи является интегралом от потока А в жидкость за время опыта. Используя (3), можно записать

$$\frac{dc_ж}{dt} = \frac{w_р S}{V_ж} = \frac{k_р n_{пов} S}{V_ж}\left(\theta - \frac{c_ж}{n_ж}\right) \qquad (6)$$

при начальном условии $c_ж = 0$ при $t = 0$.

Система дифференциальных уравнений (5) и (6) полностью характеризует ситуацию и может быть решена стандартными методами. Проще всего здесь использовать преобразование Лапласа (Лапласа — Карсона).

Решение имеет вид

$$\theta = k_{ад}c_г\left[\frac{K_р}{\gamma_1\gamma_2} - \frac{K_р - \gamma_1}{\gamma_1(\gamma_2-\gamma_1)}e^{-\gamma_1 t} - \frac{\gamma_2 - K_р}{\gamma_2(\gamma_2-\gamma_1)}e^{-\gamma_2 t}\right] \qquad (7)$$

где

$$c_ж = k_{ад}c_г K_р n_ж\left[\frac{1}{\gamma_1\gamma_2} - \frac{e^{-\gamma_1 t}}{\gamma_1(\gamma_2-\gamma_1)} + \frac{e^{-\gamma_2 t}}{\gamma_2(\gamma_2-\gamma_1)}\right] \qquad (8)$$

$$\gamma_1 = \frac{1}{2}\left[k_{ад}c_г + k_{дес} + k_р + K_р - \sqrt{(k_{ад}c_г + k_{дес} + k_р + K_р)^2 - 4K_р(k_{ад}c_г + k_{дес})}\right] \qquad (9)$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{2}\left[k_{\text{ад}}c_{\text{г}} + k_{\text{дес}} + k_{\text{р}} + K_{\text{р}} + \right.$$

$$\left. + \sqrt{(k_{\text{ад}}c_{\text{г}} + k_{\text{дес}} + k_{\text{р}} + K_{\text{р}})^2 - 4K_{\text{р}}(k_{\text{ад}}c_{\text{г}} + k_{\text{дес}})}\right] \quad (10)$$

$$K_{\text{р}} = k_{\text{р}} n_{\text{г}}^{\circ} S / (n_{\text{ж}}^{\circ} V_{\text{ж}}) \quad (11)$$

Предполагается, что $c_{\text{г}}$ не зависит от времени (т. е. система является открытой по газу) и одинакова в любой точке у поверхности раздела фаз. Если же система закрыта и по газу, то решаемая система дифференциальных уравнений наряду с (5) и (6) должна включать и уравнения (2) и (1). Разность последних дает кинетику изменения концентрации A в газовой фазе.

Дифференцируя (8), получаем для скорости растворения выражение

$$\frac{dc_{\text{ж}}}{dt} = k_{\text{ад}} K_{\text{р}} n_{\text{ж}} c_{\text{г}} \left(\frac{e^{-\gamma_1 t} - e^{-\gamma_2 t}}{\gamma_2 - \gamma_1} \right) \quad (12)$$

Уравнения (8) и (12) являются решением поставленной задачи (дают кинетическое описание системы). Как видно, закономерности эволюции системы определяются значениями двух характерных времен $t_1 = 1/\gamma_1$ и $t_2 = 1/\gamma_2$. Анализ показывает, что первое из них — характерное время эволюции системы при квазистационарном протекании процесса, а второе — характерное время установления квазистационарного режима. На этой основе зависимости, выражаемые уравнениями (8) и (12), получают ясную физическую трактовку. Первый член уравнения (8) представляет собой стационарное решение, второй отражает закономерности эволюции системы при квазистационарном протекании растворения, третий — отклонения от квазистационарного режима.

Следует подчеркнуть, что квазистационарный режим может быть достигнут лишь при выполнении условия $\gamma_1 \ll \gamma_2$ (необходимое и достаточное условие). Из выражений (9)—(11) можно заключить, что это условие выполняется при $k_{\text{р}} \ll k_{\text{ад}}c_{\text{г}} + k_{\text{дес}}$. Тогда для установившегося процесса концентрация адсорбированного газа A будет очень близка к равновесной (относительно стадий адсорбции — десорбции), поскольку стадии адсорбции и десорбции более быстрые, чем переход адсорбированных частиц в раствор.

Осмыслим физическую картину протекания процесса. В начальный нестационарный период поглощаемый газ расходуется в основном на увеличение концентрации его в адсорбированном слое. Одновременно с относительно малой скоростью идет его накопление в растворе (поскольку концентрация адсорбированного A относительно мала). Кинетика растворения описывается уравнением (8) или (12).

Затем концентрация адсорбированного A возрастает почти до равновесной; наблюдаемая скорость растворения определяется скоростью перехода адсорбированного A в раствор; процесс квазистационарен. В этих условиях уравнения (8) и (12) можно использовать без последнего члена. Если выполнено условие $\gamma_1 \ll \gamma_2$, то процесс можно считать квазистационарным по достижении

времен порядка $1/\gamma_2$. Для характеристики ситуации, в которой начальные нестационарные эффекты по достижении некоторого времени становятся малыми, используют также понятие установившийся процесс.

Собственно скорость растворения в начале процесса весьма мала, затем она быстро возрастает практически до максимальной и медленно снижается по мере увеличения концентрации растворенных частиц. Если условие квазистационарности выполнено, процесс растворения можно считать установившимся, начиная с окрестности максимума скорости растворения.

§ 4. Реакция газа с жидкостью в открытой (по газу) системе

Проведем теперь кинетическое описание системы, в которой наряду с растворением протекает реакция растворенного газа A с растворенным в жидкости реагентом B. Будем учитывать также изменение концентрации реагента A в газовом потоке в результате протекания реакции.

Будем оперировать следующими концентрациями компонентов реакционной смеси: начальной c_0 и текущей $c_{\text{г}}$ концентрациями A в газовой фазе, максимально возможной $c_{\text{макс}}$ в насыщенном растворе и текущей $c_{\text{ж}}$ его концентрациями в растворе и, наконец, начальной $c_{\text{н}}$ и текущей c концентрациями реагента B.

Для наглядности будем считать, что реакция между растворенными реагентами протекает по первому порядку в отношении каждого из них, т. е. что

$$w = dn/V_{\text{ж}}\,dt = kc_{\text{ж}}c \quad (13)$$

Будем также полагать, что процесс растворения A можно считать установившимся, т. е. что можно пренебречь начальными нестационарными эффектами.

Рассмотрим двухфазную систему (газ — жидкость), закрытую по жидкой фазе и открытую по газу. Чтобы отвлечься от эффектов переноса будем считать, что и в газовой и в жидкой фазе реализуется режим идеального смешения. Осуществление этого на практике представляет довольно трудную задачу. Для определенности примем, что наша реакция протекает в барботажном реакторе, в котором через слой жидкости пропускается с постоянной скоростью v поток газовых пузырьков одинакового радиуса r, за счет чего и осуществляется перемешивание. Особенности процесса в барботажном реакторе будут рассмотрены в § 5. Здесь мы ограничимся предварительным анализом.

Итак, имеется барботажный слой, включающий жидкую фазу объема $V_{\text{ж}}$ и газ, распределенный в жидкости в виде пузырьков одинакового радиуса, общего объема $V_{\text{г}}$. Прежде всего надо определить поверхность раздела фаз

$$S = 4\pi r^2 N \quad (14)$$

где N — число пузырьков в барботажном слое.

Это количество легко выразить через их общий объем $V_г$

$$N = 3V_г/4\pi r^3 \qquad (15)$$

откуда

$$S = 3V_г/r \qquad (16)$$

Составим уравнения баланса. Упростим описание растворения, полагая, что адсорбция равновесна и подчиняется закону Генри. Тогда поток растворяющегося газа будет пропорционален разности концентраций $c_{макс}—c_ж$ и составит

$$\frac{dn_г}{V_г\,dt} = \frac{3K_рV_ж}{r}\,c_г\,(c_{макс} - c_ж) \qquad (17)$$

Кроме того, за счет потока газа через реактор в единицу времени в объем $V_г$ приносится v_0c_0 и уносится $v_гc_г$ молей реагирующего газа. Баланс этих трех потоков и определяет изменение концентрации реагирующего газа в газовой фазе.

$$\frac{dc_г}{dt} = \frac{v_0c_0 - v_гc_г}{V_г} - \frac{3K_рV_ж}{r}\,c_г\,(c_{макс} - c_ж) \qquad (18)$$

Отметим сразу неприятную особенность уравнения (18) — его нелинейность, введенную видом последнего члена правой части.

Запишем теперь уравнения баланса для растворенных веществ. Изменение концентрации растворенного газа определяется потоком растворения (с нормировочным коэффициентом) за вычетом потока реакции

$$\frac{dc_ж}{dt} = \frac{3K_рV_г}{r}\,c_г\,(c_{макс} - c_ж) - kc_жc \qquad (19)$$

И наконец, изменение концентрации растворенного вещества, реагирующего с газом, определится выражением

$$-\,dc/dt = kc_жc \qquad (20)$$

Система дифференциальных уравнений (18)—(20) с начальными условиями $c_г(0) = c_0$; $c_ж(0) = 0$; $c(0) = c_н$ дает искомое кинетическое описание. Ее решение: $c_ж(t)$, $c(t)$, $c_г(t)$ полностью характеризует кинетику процесса. Для получения решения требуется численное интегрирование на ЭВМ (аналитическое решение отсутствует).

Следует отметить, что полученное кинетическое описание основано на минимальной информации: предполагается, что нам известны только c_0 и $c_н$. Если же мы можем определять текущие значения концентраций, то задача существенно упрощается. Например, при известных c и $c_ж$ константа k может быть непосредственно определена из уравнения (20) и т. д.

Другая причина сложности приведенного кинетического описания относительно простой химической системы связана с осуществлением реакции в условиях режима идеального смешения. Этот режим, как указывалось, является весьма «неудобным» для изучения нестационарных систем. При его реализации система

становится инерционной и ее собственные времена релаксации накладываются на изменения, связанные с нестационарностью протекающих процессов. Путь к «исправлению» этого недостатка, очевидно, связан с уменьшением собственных времен релаксации реактора. Для этой цели можно, в частности, использовать увеличение скорости потока газа через реактор. При этом $c_г$ будет возрастать, приближаясь к c_0 и, начиная с некоторого значения V_0, реактор можно будет считать дифференциальным (по газу); $c_г \approx c_0$ т. е. левая часть уравнения (18) обратится в нуль. Следовательно, поведение химической системы в этом случае будет описываться системой дифференциальных уравнений (19) и (20), причем $c_г \neq c_г(t)$, математическое описание при этом значительно упрощается.

5. Кинетика реакции газ — жидкость в барботажном реакторе с учетом распределения времен пребывания пузырьков в барботажном слое

Система уравнений (18)—(20), как указывалось, имеет силу при режиме идеального смешения в газовой и жидкой фазах, в барботажном реакторе такой режим в газовой фазе в принципе не может быть реализован.

В реальной системе мы имеем дело с совокупностью пузырьков газа, для которых времена пребывания в барботажном слое различны. Соответственно различны и концентрации реагирующего газа и скорости реакции для разных пузырьков. В эксперименте обычно определяется средняя концентрация реагирующего газа в пузырьках, вышедших из барботажного слоя, характерная (по модели) для пузырьков со средним временем пребывания в барботажном слое $\bar{t} = V_г/v_0$.

Пузырьки, времена пребывания которых больше или меньше $\bar{t}$, находятся в неравноценной ситуации, поскольку характеризуются разными значениями $c_г$ или размерами и соответственно «реагируют» с разной скоростью. Поэтому система уравнений (18)—(20) дает лишь приближенное кинетическое описание реакции в барботажном слое.

Рассмотрим решение для слоя, в котором находится статистическое количество пузырьков газа одинаковых размеров, равномерно распределенных в жидкости. Будем полагать, что для жидкости реализован режим идеального смешения.

Предварительно найдем функцию распределения времени пребывания пузырьков газа в барботажном слое. Пусть в слое имеется N меченых пузырьков некоторого газа. Скорость их выхода из слоя (скорость вымывания) пропорциональна доле N/N_0, которую составляют меченые пузырьки от всех пузырьков в барботажном слое, и числу пузырьков, отводимых в единицу времени из слоя v_N:

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{Nv_N}{N_0} = N\frac{v_0}{V_г} \qquad (21)$$

Если в начале отсчета газовый объем в барботажном слое состоит только из меченых пузырьков, то $N(0) = N_0$.

Интегрирование уравнения (21) приводит к зависимости

$$N = N_0 \exp(-v_0 t/V_г) \tag{22}$$

Соответственно скорость вымывания будет составлять

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{N_0 V_г}{v_0} \exp(-v_0 t/V_г) \tag{23}$$

Перейдем теперь к описанию процесса. Пусть в барботажный реактор подается с постоянной скоростью v_0 газовая смесь, состоящая из пузырьков радиуса r и содержащая реагирующий газ концентрации c_0. Выберем момент времени τ $(0 \leqslant \tau < t)$ и проследим за судьбой фракции пузырьков, поступивших в барботажный слой за время от τ до $\tau + \Delta\tau$. Начальное количество пузырьков в этой фракции равно

$$N_н = v_0 \Delta\tau / V'$$

где V' — объем отдельного пузырька.

К моменту t «время жизни» этой фракции в барботажном слое будет $t - \tau$, и количество пузырьков, оставшихся в слое, составит согласно (22)

$$N_\tau = N_н \exp[-v_0 (t - \tau)/V_г] \tag{24}$$

Теперь мы можем представить газовую составляющую барботажного слоя как сумму «остатков» фракций пузырьков, поступивших в слой за все время барботажа, тогда объем газа в слое

$$V_г = V' \sum_{\tau=0}^{\tau=t} N_\tau = \sum_{\tau=0}^{\tau=t} v_0 \exp[-v_0 (t - \tau)/V_г] \Delta\tau \tag{25}$$

Рассмотрим далее распределение концентраций реагирующего газа. Для фракции пузырьков N_τ время пребывания в барботажном слое к моменту t составляет $t - \tau$. Количество растворившегося газа для отдельного пузырька этой фракции составит

$$q_1 = \frac{4}{3}\pi r^3 c_0 - 4\pi r^2 \int_\tau^t w_р \, dt \tag{26}$$

где $w_р$ — удельная скорость растворения (на единицу поверхности пузырька).

Количество растворенного газа для всей фракции пузырьков будет равно

$$q_\tau = q_1 N_\tau = v_0 \exp[-v_0 (t - \tau)/V_г] \Delta\tau \left(c_0 - \frac{3}{r}\int_\tau^t w_р \, dt\right) \tag{27}$$

Аналогично предыдущему полное количество реагирующего газа в барботажном слое в момент t определим как сумму его количеств в различных фракциях пузырьков:

$$q = \sum_{\tau=0}^{\tau=t} v_0 \exp[-v_0 (t - \tau)/V_г] \Delta\tau \left(c_0 - \frac{3}{r}\int_\tau^t w_р \, dt\right) \tag{28}$$

Для системы равномерно распределенных по объему слоя пузырьков состав газа на выходе из барботажного слоя должен быть тождествен среднему составу газа в барботажном слое. Среднюю концентрацию реагирующего газа в барботажном слое мы можем легко определить, располагая данными о количестве газа и объеме слоя. Имеем

$$\bar{c}_г = \frac{q}{V_г} = \frac{\sum_{\tau=0}^{\tau=t} v_0 \exp[-v_0 (t - \tau)/V_г] \Delta\tau \left(c_0 - \frac{3}{r}\int_\tau^t w_р \, dt\right)}{\sum_{\tau=0}^{\tau=t} v_0 \exp[-v_0 (t - \tau)/V_г] \Delta\tau} \tag{29}$$

Полагая, что подачу газа в барботажный слой можно считать непрерывной функцией времени, и переходя к пределу, получим

$$c_г = \frac{\int_{\tau=0}^{\tau=t} v_0 \exp[-v_0 (t - \tau)/V_г] \, d\tau \left(c_0 - \frac{3}{r}\int_\tau^t w_р \, dt\right)}{\int_{\tau=0}^{\tau=t} v_0 \exp[-v_0 (t - \tau)/V_г] \, d\tau} \tag{30}$$

или

$$c_г = c_0 - \frac{\frac{3}{r}\int_{\tau=0}^{\tau=t} v_0 \exp[-v_0 (t - \tau)/V_г] \, d\tau \int_\tau^t w_р \, dt}{\int_{\tau=0}^{\tau=t} v_0 \exp[-v_0 (t - \tau)/V_г] \, d\tau} \tag{31}$$

Формула (31) дает значение концентрации реагирующего газа на выходе из барботажного реактора с учетом функции распределения времен пребывания отдельных пузырьков в барботажном слое.

Эта формула сильно отличается от выражений, использованных в § 4. Вид первообразной функции в этой формуле в значительной мере определяется видом зависимости $w_р$ от $c_г$ для отдельного пузырька (т. е. видом уравнения кинетики растворения) и «масштабом» нестационарности системы, т. е. зависимостью $w_р$ от времени. Поскольку последняя определяется условиями конкретного опыта (объем жидкой фазы, концентрация реагента, соотношение между количеством реагента и скоростью реакции), то при изменении условий опыта в принципе может измениться и вид временной зависимости величины $c_г$.

На рис. 61 показана кинетическая кривая окисления органических соединений в растворе озоном в барботажном реакторе идеального смешения. Как видно, концентрация озона на выходе из барботажного реактора в начале процесса быстро снижается, некоторое время остается низкой и практически неизменной и затем постепенно нарастает до значения в исходной газовой смеси.

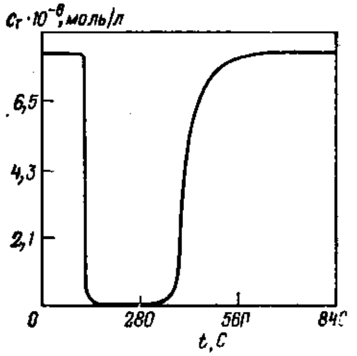


Рис. 61. Кинетическая кривая окисления циклогексена озоном в барботажном реакторе идеального смешения (по данным Д. М. Лисицына, Т. И. Поздняк, С. Д. Разумовского).

Собственно скорость поглощения азона раствором в окрестности точки $t = 0$ должна быть максимальна, а концентрация его в газе минимальна, т. е. переход от значения c_0 к значению $c_г$ в минимуме должен был бы происходить скачкообразно. Тем не менее нисходящая ветвь экспериментальной кривой расположена под некоторым углом к оси ординат (не равным нулю), что соответствует нарастанию скорости поглощения озона в начальный период процесса. Этот эффект обусловлен инерционностью системы, в частности, инерционностью барботажного слоя. При пуске озона в реактор в начале процесса время пребывания в слое выделяющихся из него пузырьков газа заведомо меньше среднего времени при установившемся составе барботажного слоя, и в начальный период по мере работы реактора средние по слою времена пребывания пузырьков возрастают, асимптотически приближаясь к стационарному значению. В соответствии с этим при малых временах наблюдаемая скорость поглощения озона возрастает.

Для нас существенна другая сторона эффекта: нисходящая ветвь кривой характеризует свойства экспериментальной установки, а не химической системы.

Области минимума на кинетических кривых соответствует наибольшая вероятность того, что скорости реакции окисления определяются скоростями процесса растворения или диффузии, поэтому основную информацию о кинетике процесса целесообразно извлекать из данных, принадлежащих восходящих ветвям кривых [уравнение (31)].

Не вдаваясь в детали, кратко остановимся на кинетическом описании системы в целом. Уравнение (31) характеризует скорость поглощения реагирующего газа $(c_0 - c_г)v_0$. Аналогично можно получить уравнение баланса для растворенного газа. Количество растворившегося газа для отдельного пузырька рассматривавшейся выше фракции пузырьков N_τ к моменту t составит

$$\Delta q_1 = 4\pi \int_\tau^t r^2 w_р \, dt \qquad (32)$$

а для всей фракции N_τ аналогично (27):

$$\Delta q_\tau = \frac{3v_0}{r} \exp\left[-v_0 (t - \tau)/V_г\right] \Delta\tau \int_\tau^t w_р \, dt \qquad (33)$$

Количество реагирующего газа, перешедшего в раствор за время t будет равно

$$\Delta q = \int_{\tau=0}^{\tau=t} \left\{ \frac{3v_0}{r} \exp\left[-v_0 (t - \tau)/V_г\right] \int_\tau^t w_р \, dt \right\} d\tau \qquad (34)$$

В то же время количество растворенного газа, израсходованного на химическую реакцию, кинетика которой описывается уравнением $w = kf(c_ж, c)$, к моменту времени t составит

$$\Delta q_{хим} = kV_ж \int_0^t f(c_ж, c) \, dt \qquad (35)$$

Комбинируя формулы (34) и (35) запишем уравнение баланса растворенного реагирующего газа:

$$c_ж = \frac{3v_0}{rV_ж} \int_{\tau=0}^{\tau=t} \left\{ \exp\left[-v_0 (t - \tau)/V_г\right] \int_\tau^t w_р \, dt \right\} d\tau - k \int_0^t f(c_ж, c) \, dt \qquad (36)$$

Совокупность уравнений (31) и (36) в сочетании с уравнением кинетики собственно реакции и дает нам систему уравнений, описывающую кинетику реакции в барботажном реакторе с учетом распределения времен пребывания пузырьков в барботажном слое.

Возможности более простых решений, как и ранее, связаны с увеличением v_0 и обращением реактора в дифференциальный: изучение кинетики собственно реакции целесообразно проводить на основе анализа состава раствора.

РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Кинетика процессов с участием твердых веществ существенно отличается от кинетики реакций в системах газ — жидкость. Ее особенности обусловлены прежде всего пространственной локализацией реакции. Процессы переноса в твердом теле протекают крайне медленно, поэтому вызванные реакцией локальные изменения состава и структуры, деформация кристаллической решетки и др. весьма медленно релаксируют, так что времена реакции обычно оказываются весьма малыми, по сравнению с временами релаксации. Вследствие этого твердое тело в химической реакции обычно проявляет свойства системы «с памятью»: вносимые самой реакцией изменения реакционной способности «фиксируются» и влияют на дальнейший ход реакции. Этот эффект обычно обусловливает нестационарное протекание реакции, что влечет за собой необходимость применения специальных методов кинетического анализа. Приемы такого анализа мы рассмотрим главным образом на примере реакций газа с твердым телом.

Очевидно, что необходимость в указанном анализе исчезает для процессов гетерогенного катализа, протекающих, как правило, стационарно.

Типичные кинетические кривые реакции газа с твердым телом показаны на рис. 62. Как видно, наблюдаемая скорость реакции в начале процесса весьма мала, далее возрастает во времени, проходит через максимум и снижается до относительно малых значений. Интегральная кинетическая кривая (зависимость количества превращенного вещества или степени превращения от времени) имеет характерную S-образную форму. В соответствии с видом кинетических кривых различают индукционный период, период роста скорости, максимум скорости реакции и период ее снижения.

Классическое обоснование наблюдаемых эффектов основано на концепции о локализации протекающей реакции в области поверхности раздела твердых фаз (реагента и продукта реакции), характеризующейся повышенной реакционной способностью. При контакте газа с поверхностью твердого реагента в начале процесса твердый продукт отсутствует (а следовательно, отсутствует и поверхность раздела твердых фаз), реакция протекает с весьма малой скоростью (индукционный период). Со временем образуются ядра (зародыши) новой фазы — фазы твердого продукта. Ядро фазы твердого продукта — это совокупность частиц твердого продукта с его собственной кристаллической структурой, отличной от структуры твердого реагента.

С появлением ядер возникает поверхность раздела твердых фаз. Ядра быстро растут. Наблюдаемая скорость реакции увеличивается во времени, что обусловлено как возникновением новых ядер, так и (главным образом) ростом уже образовавшихся, при котором возрастает и поверхность раздела твердых фаз (рис. 63). Рост поверхности раздела продолжается до тех пор, пока растущие ядра не соприкасаются и не начнут перекрываться друг с другом. Скорость реакции проходит через максимум, следуя за изменениями поверхности раздела твердых фаз. Завершаются эти процессы образованием сплошного слоя твердого продукта. При этом наблюдаемая скорость реакции уменьшается часто в более сильной степени, нежели поверхность раздела, в связи с появлением дополнительной медленной стадии — диффузии реагирующего газа (а также газообразного продукта реакции) через слой твердого продукта.

В соответствии с изложенным наблюдаемая скорость реакции с участием твердых веществ изменяется во времени

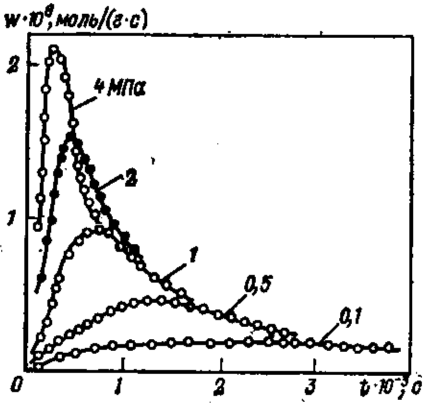


Рис. 62. Кинетические кривые реакции гидрирования карбида железа водородом $Fe_2C + 2H_2 = 2Fe + CH_4$ при 300 °С (цифры на кривых — давление водорода) (по данным В. Д. Стыценко, А. Я. Розовского).

Рис. 63. Вид сечения твердого реагента с растущими сферическими ядрами твердого продукта.

по довольно сложному закону (см. рис. 62), характер которого определяется особенностями процесса образования ядер фазы твердого продукта реакции, изменением во времени размеров реакционного пространства — поверхности раздела твердых фаз, и рядом других факторов, которые мы пока не будем рассматривать. Наблюдаемая кинетическая кривая такой реакции содержит, соответственно, информацию о совокупности процессов различного типа, для описания которых требуются разные модели.

Рассматривая процессы образования ядер, следует иметь в виду, что ядра по определению представляют собой трехмерную структуру конечных размеров уже в момент их возникновения. Для образования ядра требуется осуществление ряда последовательных актов реакции, механизм которой в общем случае не идентичен механизму реакций на поверхности раздела твердых фаз.

Молекулярные объемы твердых фаз реагента и продукта в общем случае различны, поэтому реакция в «доядерный» период и само образование ядер должны сопровождаться существенной деформацией кристаллической решетки твердого реагента. В связи с этим очевидно, что образование ядер фазы твердого продукта должно происходить в тех местах поверхности, где энергетические затраты минимальны.

Такими местами могут являться различного рода дефекты поверхности, выходы дислокаций на поверхность кристалла и другие. Поскольку концентрация этих мест ограничена, возникли представления о потенциальных центрах ядрообразования, постепенно исчерпывающихся по мере протекания реакции. Такие представления с кинетических позиций требуют учета уменьшения количества потенциальных центров в ходе реакции в результате их поглощения растущими ядрами, что дополнительно усложняет требуемые кинетические модели процесса.

Рассмотренные качественные особенности систем дают нам физические основы для их количественного кинетического описания. Рассмотрим это описание последовательно для процессов образования ядер и на этой основе для кинетики реакции в целом.

§ 6. Кинетика образования ядер фазы твердого продукта

Пусть на поверхности исходного твердого тела имеются потенциальные центры ядрообразования, концентрация которых z_0 изменяется только за счет процесса образования ядер. Обозначим удельную скорость (на один потенциальный центр) образования

ядер — $w'_{уд} = k'f(c_г)$. Скорость образования ядер будет равна

$$dN/dt = w'_{уд} S(z_0 - N/S) \quad (37)$$

(где N — число ядер) при начальном условии $N(0) = 0$.

Интегрирование уравнения (37) легко осуществить, если $w'_{уд}$ не зависит от времени. Поскольку $w'_{уд}$ по определению является функцией концентраций газообразных компонентов реакционной смеси и температуры, указанное условие выполняется, если реакцию проводить изотермически и при постоянном составе газовой смеси (открытая по газу система, дифференциальный реактор). В этом случае, интегрируя (37), получим

$$N = z_0 S\left[1 - \exp\left(-w'_{уд}t\right)\right] \quad (38)$$

Соответственно для скорости образования ядер будем иметь

$$dN/dt = w'_{уд} z_0 S \exp\left(-w'_{уд}t\right) \quad (39)$$

Уравнение (39) часто называют экспоненциальным законом образования ядер. Оно описывает кинетику процесса для довольно широкого круга экспериментально изученных систем, что, впрочем, не следует рассматривать как доказательство применимости заложенной в уравнение модели. Действительно экспоненциальную функцию можно получить на основе разных исходных допущений, и более того, она часто выступает как хорошая аппроксимация различных более сложных выражений.

Подчеркнем еще два важных обстоятельства. Во-первых, предэкспоненциальный множитель в уравнении (39) — $w'_{уд}z_0S$, поэтому иногда встречающееся в литературе его обозначение как «константы скорости» образования ядер некорректно. Во-вторых, модель относится только к изотермической и безградиентной по газу системе. Если реакция проводится неизотермически (например, с использованием термогравиметрической методики) или при изменяющихся во времени концентрациях газообразных компонентов (например, при значительных степенях превращения газообразного реагента), описанная модель теряет силу, и уравнение (39), даже если оно согласуется с экспериментальными данными, следует рассматривать как эмпирическое.

Другим уравнением кинетики образования ядер фазы твердого продукта является «степенной закон», имеющий вид

$$dN/dt = at^b \quad (40)$$

где a и b — константы.

Различные обоснования уравнения (40) построены на рассмотрении процесса образования ядра фазы твердого продукта как совокупности ряда последовательных актов реакции. Впервые такое обоснование было дано Х. С. Багдасарьяном. Хотя указанное допущение обычно выполняется, соображения, аналогичные

высказанным при обсуждении экспоненциального закона (39), побуждают воспринимать его при описании экспериментальных данных как удачную аппроксимацию. Например, константа b, отражающая в теории число стадий, необходимых для образования ядра, часто бывает порядка единицы и меньше, что не соответствует ее физическому смыслу.

Уравнения экспоненциального и степенного законов являются основными уравнениями кинетики образования ядер, несмотря на наличие значительного числа других, иногда более строгих. В какой-то мере это обусловлено широтой их «описательных» возможностей. Действительно, на основе экспоненциальной или степенной функции, имея в распоряжении два варируемых параметра, практически можно описать почти любую эксперименталую кривую. Поэтому при использовании этих уравнений следует с осторожностью относиться к трактовке физического смысла их констант — наиболее разумно считать их эмпирическими константами, подлежащими определению их экспериментальных данных.

§ 7. Основное уравнение кинетики реакции на поверхности раздела твердых фаз

В рамках изложенных выше представлений, наблюдаемая скорость реакции с участием твердого вещества определяется главным образом процессами на поверхности раздела твердых фаз. Задача кинетического описания такой системы должна включать, следовательно, динамику образования и изменения этой поверхности. Мы уже знаем, что поверхность раздела фаз возникает при образовании ядер и изменяется по мере их роста, перекрывания и т. п. Знаем и законы образования ядер. Для решения задачи недостает закона роста ядер. Если не принимать во внимание изменение условий массопередачи (последнее будет рассмотрено отдельно), центральным вопросом оказывается, изменяются ли свойства поверхности раздела твердых фаз при росте ядер.

Прямые экспериментальные измерения показывают, что скорость роста постоянна, за исключением кратного начального периода, которым можно пренебречь при кинетическом описании. К такому же выводу приводит теоретический анализ, показывающий, что собственно реакция на поверхности раздела твердых фаз должна протекать квазистационарно, а следовательно, ее удельная скорость на единицу поверхности раздела $w_{уд}$ при постоянном составе газа и температуре не должна зависеть от времени.

Выведем основное уравнение кинетики реакции, локализованной на поверхности раздела твердых фаз — реагента и продукта реакции. Воспользуемся тем же приемом, что при рассмотрении кинетики реакции в барботажном реакторе. Выберем некоторый момент времени $\tau (0 \leqslant \tau \leqslant t)$. Пусть за время от τ до $\tau + \Delta\tau$ образуется $\Delta N = (dN/d\tau)\Delta\tau$ ядер фазы твердого продукта.

Обозначим скорость реакции на поверхности отдельного ядра через w_1. К моменту t время «жизни» этого ядра составит $t - \tau$.

Для всей рассматриваемой фракции ядер к моменту t наблюдаемая скорость реакции составит

$$\Delta w = w_1(t, \tau)\frac{dN(\tau)}{d\tau}\Delta\tau \tag{41}$$

Поскольку скорость реакции пропорциональна поверхности раздела фаз (поверхности ядер), а последняя увеличивается по мере роста ядер, наблюдаемая скорость реакции на поверхности каждого ядра определяется его размерами или в конечном счете его временем жизни, что и фиксирует уравнение (41) для некоторой фракции ядер.

Просуммируем уравнение (41) для всех ядер, возникающих со скоростью $dN/d\tau$ в течение всего периода реакции t. Переходя к пределу, найдем

$$w = \int_0^t w_1(t, \tau)\frac{dN(\tau)}{d\tau}d\tau \tag{42}$$

Уравнение (42) и является основным уравнением кинетики реакции на поверхности раздела фаз. Для того чтобы выразить наблюдаемую скорость реакции как функцию от времени, нужно знать вид временной зависимости w_1 и $dN/d\tau$. Линейная скорость роста отдельного ядра определяется особенностями системы, а ее связь с наблюдаемой скоростью реакции — еще и формой ядра. В частности, для сферических ядер эта связь сводится к зависимости величины поверхности сферы от ее радиуса.

При выводе уравнения (42) мы предполагали, что образование и рост ядер не оказывают влияния на скорость их возникновения (за исключением снижения числа оставшихся потенциальных центров при возникновении ядер). Покажем возможные подходы к учету такого влияния. Оценим, например, как будет сказываться на кинетике реакции захват растущими ядрами потенциальных центров ядрообразования.

Очевидно, что захват потенциальных центров осуществляется с тем большей вероятностью, чем большую часть объема или исходной поверхности (в зависимости от того, где расположены потенциальные центры) захватывают растущие ядра. Положим, что потенциальные центры ядрообразования равномерно распределены в объеме твердого реагента. Тогда наблюдаемая скорость образования ядер будет уменьшаться пропорционально уменьшению объема, свободного от ядер.

Запишем уравнение для объема прореагировавшего вещества. Его легко получить аналогично уравнению (42):

$$V(t) = \int_0^t V_1(t, \tau)\frac{dN}{d\tau}d\tau \tag{43}$$

Если учесть, что в действительности скорость образования ядер уменьшается пропорционально доле объема непрореагировавшего вещества, а именно

$$\left(1 - \frac{V_\tau}{V_0}\right)\frac{dN}{d\tau}d\tau$$

то вместо (43) следует записать

$$V(t) = \int_0^t V_1(t, \tau)\frac{dN}{d\tau}\left[1 - \frac{V_\tau}{V_0}\right]d\tau \tag{44}$$

Для сферических ядер, растущих с постоянной скоростью, радиус ядра пропорционален его времени «жизни» $t - \tau$, так что

$$V_1(t, \tau) = a(t-\tau)^3 \tag{45}$$

где a — размерный коэффициент, тогда окончательно имеем

$$V(t) = a\int_0^t (t-\tau)^3\frac{dN(\tau)}{d\tau}\left[1 - \frac{V(\tau)}{V_0}\right]d\tau \tag{46}$$

Уравнение (46), дающее решение задачи, содержит под знаком интеграла искомую функцию V от переменной τ. Такое уравнение называется интегральным уравнением.

Приведенные в этом параграфе уравнения придется еще усложнять, в частности, чтобы учесть влияние перекрывания ядер на наблюдаемую скорость реакции, однако уже из представленных формул видна громоздкость математического аппарата теории. Получить аналитические решения удается лишь для простых частных случаев. Строгая теория реакций с участием твердых веществ начала практически применяется лишь сравнительно недавно с развитием вычислительной техники. В частности, в работах Б. Дельмона систематически исследован ряд частных случаев. Полученные при помощи ЭВМ численные решения представлены в виде графиков, которые могут быть использованы путем подбора для интерпретации экспериментальных данных. Для получения аналитических решений требуется либо упрощать модель, либо вводить приближения, заменяя сложные функциональные зависимости более простыми. В последнем случае важнейшую проблему составляет анализ корректности введенных приближений.

§ 8. Интегрирование основного уравнения кинетики реакции на поверхности раздела фаз

Рассмотрим наиболее простой случай, когда взаимодействием растущих ядер, в частности их перекрыванием, можно пренебречь. Допускаемая при этом погрешность возрастает с увеличением степени превращения и к моменту установления максимальной скорости реакции (обычно при $x \approx 0{,}3$) может достигать 30 %. Следовательно, полученное описание можно будет применять лишь для периода роста скорости реакции, но не для периода ее уменьшения (см. рис. 62).

Для интегрирования уравнения (42) необходимо задать скорости образования ядер и скорости реакции, протекающей на поверхности отдельного ядра. Скорости образования ядер можно задать уравнением (39) или (40). Скорость реакции на поверхности S_1 отдельного ядра сферической формы радиуса r определится формулой

$$w_1 = dn_1/dt = w_{уд} S_1 = 2\pi r^2 w_{уд} \quad (47)$$

Число молей продукта в отдельном ядре составит

$$n_1 = V_1 \rho / M = \frac{2}{3} \pi r^3 \rho / M \quad (48)$$

Дифференцируя (48), найдем

$$dn_1/dt = 2\pi r^2 (\rho/M)\, dr/dt \quad (49)$$

Начальное условие для ядра, образовавшегося в момент τ, будет иметь вид $n_1 = 0$, $r = 0$ при $t = \tau$.

Из уравнений (47) и (49) получаем

$$dr/dt = M w_{уд}/\rho \quad (50)$$

Тогда

$$r = (M/\rho)\, w_{уд} (t - \tau) \quad (51)$$

Поверхность растущего ядра (полусферы) равна

$$S_1 = 2\pi (M/\rho)^2 w_{уд}^2 (t - \tau)^2 \quad (52)$$

Откуда скорость реакции на поверхности отдельного ядра составит

$$w_1 = 2\pi (M/\rho)^2 w_{уд}^3 (t - \tau)^2 \quad (53)$$

Теперь можно провести интегрирование уравнения (42). Для случая экспоненциальной зависимости скорости образования ядер фазы твердого продукта от времени интегрирование уравнения (42) с учетом (53) приводит к выражениям

$$w = 2\pi (M/\rho)^2 z_0 \frac{w_{уд}^3}{m^2} (m^2 t^2 - 2mt + 2 - 2e^{-mt}) \quad (54)$$

и

$$n = \frac{2}{3} \pi \frac{M z_0}{\rho^2 m^3} w_{уд}^3 (m^3 t^3 - 3m^2 t^2 + 6mt - 6 + 6e^{-mt}) \quad (55)$$

где z_0 — количество потенциальных центров; m — удельная скорость образования ядер. Обе эти величины в соответствии с проведенным выше обсуждением будем считать эмпирическими константами.

Для случая степенного закона образования ядер соответствующие выражения будут иметь вид:

$$w = 4\pi M^2 a w_{уд}^3 t^{q-1} / \rho^2 (q - 1)(q - 2) \quad (56)$$

(где $q = b + 3$) и

$$n = 4\pi M^2 a w_{уд}^3 t^q / \rho^2 q (q - 1)(q - 2) \quad (57)$$

Учитывая, что коэффициентам уравнений скорости образования ядер мы придали смысл эмпирических констант, их целесообразно исключить из уравнений, заменив экспериментально найденными значениями. Для этого прежде всего требуется установить, какой из законов образования ядер соответствует экспериментально наблюдаемым зависимостям.

Найдем критерий применимости экспоненциальной или степенной функции для описания закона образования ядер. Комбинируя уравнения (54) и (55), получим для экспоненциального закона образования ядер

$$\frac{n}{t^3} = \beta - \frac{1}{m} \frac{w}{t^3} \quad (58)$$

где

$$\beta = \frac{2}{3} \pi z_0 (M/\rho)^2 w_{уд}^3 \quad (59)$$

Из выражения (58) следует, что если скорость образования ядер представляет собой экспоненциальную функцию времени, экспериментальные данные по наблюдаемой кинетике реакции должны линеаризоваться в координатах n/t^3—w/t^3, т. е. строя график в этих координатах, мы должны получить прямую для экспериментальных точек, расположенных на восходящей ветви рис. 62 до максимума скорости реакции.

Аналогично для случая применимости степенного закона образования ядер из (56) и (57) найдем

$$n/t = w/q \quad (60)$$

Следовательно, при образовании ядер по степенному закону можно ожидать, что экспериментальные данные о кинетике суммарной реакции дадут линейную зависимость в координатах n/t—w.

На рис. 64 приведена такая зависимость для реакции гидрирования карбида железа водородом, упомянутой выше. Видно, что линейная зависимость хорошо выполняется, а значения показателя степени в степенном «законе» (угловой коэффициент прямых) весьма мало изменяется при варьировании температуры и давления водорода, т. е. вид уравнения закона образования ядер стабилен в изученном интервале условий.

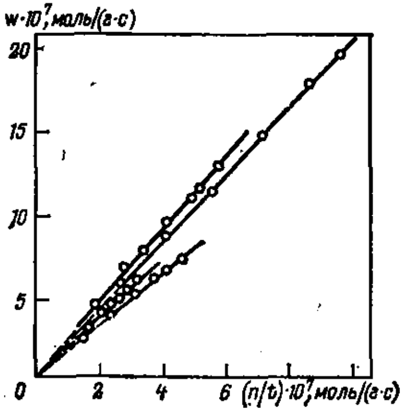


Рис. 64. Зависимость w — n/t для реакции гидрирования карбида железа.

Разные прямые отвечают разным давлениям водорода и температурам в интервале 0,2—2 МПа, 280—330 °С (по данным В. Д. Стыценко и А. Я. Розовского).

§ 9. Приближенные уравнения кинетики реакций с участием твердых веществ

В ряде случаев кинетическая модель реакции может быть относительно простой, так что нет смысла пользоваться полными строгими уравнениями теории. Так обстоит дело, в частности, если ядра возникают практически мгновенно в начале реакции. В таких случаях экспериментальные данные описываются более простыми уравнениями данной конкретной системы. В связи со сложностью строгой теории приближенные уравнения указанного типа получили значительное распространение, а их применение часто выходит за границы заложенных в них моделей.

Рассмотрим некоторые из употребляющихся простых уравнений именно с позиций ограничения моделей и соответственно выбора конкретной системы, к которым их можно применять.

Довольно часто применяется уравнение, впервые предложенное А. Н. Колмогоровым для процессов кристаллизации и используемое в кинетике реакций с участием твердых веществ под названием уравнения Ерофеева.

Уравнение Ерофеева имеет вид

$$x = 1 - \exp(-kt^n) \qquad (61)$$

где x — степень превращения; k и n — константы.

В логарифмической форме оно имеет вид

$$\lg[-\ln(1-x)] = n \lg kt \qquad (62)$$

Комбинация экспоненциальной и степенной функций предоставляет широкие возможности для описания экспериментальных данных, что и явилось причиной популярности этого уравнения.

Важнейшее из ограничений введено при выводе уравнения, это — допущение об одинаковой вероятности реакции для всех частиц исходного твердого тела (вероятность реакции вводится как степенная функция времени). В связи с существованием в исходном твердом теле мест с повышенной реакционной способностью, выступающих, в частности, как потенциальные центры ядрообразования, это допущение неприменимо даже для начального периода реакции. После образования ядер в системе возникает дополнительная пространственная неоднородность — вероятность реакции тем больше, чем меньше расстояние до ближайшего растущего ядра. На этом основании использовать уравнения (61) и (62) для описания экспериментальных данных реакции с участием твердых веществ можно лишь в качестве эмпирических.

Поскольку кинетическая кривая реакции с участием твердых веществ качественно имитирует кинетическую кривую автокаталитической реакции, заимствовались и соответствующие кинетические уравнения автокаталитических процессов, например уравнения вида

$$dx/dt = kx(1-x) \qquad (63)$$

(уравнение Праута и Томпкинса в дифференциальной форме).

Не входя в детальное обсуждение моделей, заложенных в эти уравнения, следует отметить важнейшую их особенность. Основная идея, выраженная в уравнении (63) и подобных ему, заключается в том, что все частицы прореагировавшего вещества оказывают одинаковое активирующее воздействие на все оставшиеся непревращенными частицы. Только тогда влияние степени превращения (являющейся в данном случае глобальной характеристикой соотношения числа частиц реагента и продукта) исчерпывает зависимость наблюдаемой скорости реакции от времени, которую мы видели на рис. 62. Однако эта идея справедлива лишь для реакции в растворе или в газе, но не для твердофазных реакций, локализованных в области поверхности раздела (или в другом элементе системы), когда уже расстояние данной частицы от поверхности раздела существенно влияет и на вероятность реакции этой частицы и на ее возможное активирующее воздействие на другие частицы. В силу сказанного уравнения кинетики автокаталитических реакций могут дать лишь эмпирическое описание реакций с участием твердых тел.

Кроме упомянутых существует еще много вариантов упрощенных описаний, которые также можно критиковать с этих или аналогичных позиций. Такие описания соответственно не имеют общего значения. Этих недостатков лишены два уравнения *, которые будут сейчас рассмотрены.

Оба уравнения предложены С. З. Рогинским и Е. И. Шульц более полувека назад.

Первое из них относится к начальному периоду реакции — периоду роста скорости. Представим себе, что все ядра возникли в начале реакции. Тогда в дальнейшем кинетика реакции будет определяться только их ростом и перекрыванием. Отсечем начальный период реакции, когда перекрыванием ядер можно пренебречь (степень превращения твердого реагента в этот период составляет ~0,3).

Для ядер сферической, кубической и других форм наблюдаемая скорость реакции будет пропорциональна поверхности раздела фаз, т. е. квадрату радиуса, а количество превращенного вещества $n_п$ — объему ядер, т. е. кубу радиуса. Тогда для каждого отдельного растущего ядра, а значит, и для всех ядер наблюдаемая скорость реакции пропорциональна количеству превращенного вещества в степени 2/3. Именно к этому утверждению сводится уравнение

$$dn_п/dt = kn_п^{2/3} \qquad (64)$$

Единственное уточнение, которое следует внести сегодня, состоит в расшифровке смысла величины k, которая, наряду с размерными коэффициентами, связанными с переходом от количества молей к объему и т. п., включает также удельную скорость

* См. также уравнение «параболического закона» в гл. IX.

реакции. Величина k в уравнении (64) описывается выражением

$$k = \sqrt[3]{\frac{18\pi M^2}{\rho^2}}\, w_{уд} \quad (65)$$

где ρ — плотность; M — мольная масса твердого продукта реакции.

Второе уравнение Рогинского и Шульц относится к кинетике реакции в период снижения ее наблюдаемой скорости. Если считать, что на каждом кристаллике твердого реагента образовался сплошной слой твердого продукта и что скорость реакции по-прежнему пропорциональна поверхности раздела фаз, сокращающейся по мере «сжатия» реагента, т. е. по мере реакции, то для кристалла сферической формы аналогично уравнению (64) можно записать

$$-dn/dt = k(a-n)^{2/3} \quad (66)$$

где a — начальное количество твердого реагента; n — текущее количество превращенного твердого реагента.

Уравнение (66) известно под названием «уравнение сжимающейся сферы», хорошо передающим его физический смысл.

Чтобы перейти к более привычным обозначениям, проинтегрируем уравнение (66). Тогда получим

$$a^{1/3} - (a-n)^{1/3} = kt \quad (67)$$

Разделив обе части равенства на $a^{1/3}$; придем к выражению

$$1 - (1-x)^{1/3} = k't \quad (68)$$

которое часто успешно применяется для описания кинетики реакций с участием твердых веществ на участке снижения скорости реакции. Широкая применимость этого уравнения связана с тем, что такая же зависимость будет наблюдаться для кристалла любой формы, лишь бы эта форма не изменялась по мере роста слоя продукта и «сжатия» исходного кристалла. При этом значение k в уравнениях (66) и (67) определяется выражением (65).

§ 10. Определение удельных скоростей реакции на поверхности раздела фаз

Приведенные выше формулы, хотя и включают удельную скорость реакции, но содержат, кроме того, ряд других констант, часть которых мы условились считать эмпирическими. Между тем знать удельные скорости реакции для кинетического анализа реакции необходимо в первую очередь. Располагая значениями удельных скоростей — стационарных величин дающими количественную характеристику реакционной способности, можно в рамках классических приемов кинетического анализа расшифровать информацию о механизме реакции, сделать сравнительные оценки реакционной способности различных веществ и т. п. Иначе говоря, переход на язык удельных скоростей реакции сразу же дает единство подходов, методов и идей в классической кинетике химических реакций и кинетике гетерогенных процессов.

Тем не менее кинетика гетерогенных реакций длительное время развивалась в направлении феноменологической теории, характеристики влияния дисперсности исходного твердого тела, его дефектности и т. п. Лишь в начале 60-х годов в работах А. Я. Розовского и Б. Дельмона было введено понятие удельной скорости реакции на поверхности раздела фаз, разработаны методы ее определения из кинетических данных и других задач. Рассмотрим простейшие методы определения удельной скорости реакции.

Как отмечалось, приведенные формулы наблюдаемой скорости реакции включают наряду с удельной скоростью реакции два эмпирических параметра; для их исключения требуется дополнительная информация, например еще одно уравнение. Естественно, искать такое дополнительное уравнение в виде условия максимума скорости реакции, тем более, что условия для особых точек обычно содержат упрощенные зависимости, легко интерпретируемые из экспериментальных данных.

В рамках допущения о независимом росте ядер фазы твердого продукта максимальная скорость реакции должна наблюдаться в момент касания растущих ядер. Фактически касание и перекрывание части ядер начинается до момента максимума скорости реакции. Наряду с этим в момент максимума часть ядер будет еще находиться на некотором расстоянии друг от друга, так что процессы касания и перекрывания будут продолжаться и после максимума скорости реакции. Влияние этих двух факторов элиминируется для величин степени превращения в момент максимума и времени максимума скорости реакции и, наоборот, складывается для величины максимальной скорости реакции, приводя к уменьшению экспериментально наблюдаемого значения по сравнению с рассчитанным по модели. Однако в тех случаях, когда это было оценено экспериментально, наблюдавшиеся отклонения в значениях максимальной скорости реакции были невелики и не превышали 30 %.

Исходя из проведенных рассуждений, введем допущение о том, что в момент максимума скорости реакции поверхность твердого реагента заполнена основаниями ядер фазы твердого продукта (в случае изотропности исходного твердого тела — полусфер). Будем считать, что эффективная площадь, занимаемая отдельным ядром на исходной поверхности, равна площади квадрата, описанного вокруг основания указанной полусферы. Тогда в момент максимума скорости реакции будем иметь

$$S = (4/\pi)\, S_{сеч} \quad (69)$$

где S — площадь исходной поверхности; $S_{сеч}$ — суммарная площадь расположенных на ней оснований ядер.

Величина $S_{сеч}$ может быть определена, например, интегрированием уравнения, аналогичного основному уравнению (42), записанного для оснований ядер. Соответствующие расчеты приво-

дят к выражениям для степенного закона образования ядер

$$S_{\text{сеч}} = 2\pi M^2 a w_{\text{уд}}^2 t^{q-1}/\rho^2 (q-1)(q-2) \qquad (70)$$

для экспоненциального закона

$$S_{\text{сеч}} = \frac{\pi M^2 z_0 w_{\text{уд}}^2}{\rho^2 m^2}\left[m^2 t_{\text{макс}}^2 - 2mt_{\text{макс}} + 2 - 2\exp\left(-mt_{\text{макс}}\right)\right] \qquad (71)$$

Из полученных уравнений с учетом условия максимума скорости реакции (69) и уравнений (54) и (56) можно определить удельную скорость реакции на поверхности раздела твердых фаз.

В случае степенного закона образования ядер

$$w_{\text{уд}} = 2qn_{\text{макс}}/\pi g S_g t_{\text{макс}} \qquad (72)$$

где g и S_g — масса и удельная поверхность исходного твердого тела соответственно.

В случае экспоненциального закона образования ядер фазы твердого продукта получаем следующее выражение для удельной скорости:

$$w_{\text{уд}} = \frac{2m}{\pi g S_g}\left(\beta t_{\text{макс}} - n_{\text{макс}}\right) \qquad (73)$$

Входящие в уравнения (72) и (73) коэффициенты (как и выбор одного из них) определяют из экспериментальных кинетических данных. Для этого нужно знать кинетику реакции в начальный период (до максимума скорости) и параметры максимума $n_{\text{макс}}$ и $t_{\text{макс}}$.

Другой способ определения удельной скорости реакции следует непосредственно из условия максимума (69). Действительно, для ядер сферической формы площадь основания ядра равна половине поверхности полусферы, которой пропорциональна наблюдаемая скорость реакции. Это соображение дает простейший способ определения удельной скорости реакции

$$w_{\text{уд}} = 2w_{\text{макс}}/\pi g S_g \qquad (74)$$

Анализ показывает, что изменение формы ядер (кроме форм типа иголок) мало влияет на погрешность определения удельной скорости реакции, рассчитываемой по формуле (74). Если существенное диффузионное торможение отсутствует, то можно считать, что эта формула дает нижний предел значения удельной скорости реакции с вероятным отклонением от действительного значения до 30 %.

Следует также отметить, что после формирования сплошного слоя твердого продукта $w_{\text{уд}}$ может также быть определена на основании уравнения «сжимающейся сферы», обсуждавшегося выше. Если это уравнение описывает экспериментальные данные, то удельная скорость реакции может быть найдена из константы уравнения по формуле (65). Этот путь, однако, менее надежен,

поскольку при значительных степенях превращения, когда применимо уравнение сжимающейся сферы, вероятность диффузионного торможения (диффузия через слой твердого продукта) сильно возрастает.

§ 11. Учет перекрывания ядер в процессе роста

Рассмотрим решение задачи учета перекрывания ядер в процессе роста для относительно простого случая, когда число ядер в ходе реакции не изменяется. Будем полагать, что ядра распределены на исходной поверхности по закону случая, т. е. что их касание можно рассматривать как случайный процесс, описывающийся функцией нормального распределения.

Тогда вероятность касания растущих ядер в момент времени τ определится выражением

$$w = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left[-(\tau - a)^2/2\sigma^2\right] \qquad (75)$$

где a и σ — параметры распределения.

Суммарную реакционную поверхность (поверхность раздела твердых фаз) можно выразить как сумму поверхности S_2 независимо растущих ядер, число которых равно N_2, и поверхности S_1, принадлежащей N_1 взаимодействующим ядрам.

Для системы N ядер доля ядер, взаимодействующих в момент $\tau (\tau \leqslant t)$, составит

$$\frac{N_1}{N} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\int_0^t \exp\left[-(\tau - a)^2/2\sigma^2\right] d\tau \qquad (76)$$

Для ядер сферической формы поверхность раздела S_i будет равна

$$S_i = 2\pi\frac{M^2}{\rho^2} w_{\text{уд}}^2 t^2 N_2 + 2\pi\frac{M^2}{\rho^2} w_{\text{уд}}^2 t^2 N_1 -$$

$$- h\pi\frac{M^2}{\rho^2} w_{\text{уд}}^2 t\frac{N_1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\int_0^t (t-\tau)^2 \exp\left[-(\tau - a)^2/2\sigma^2\right] d\tau \qquad (77)$$

где h – среднее число ядер, с которым взаимодействует отдельное ядро.

Принимая $h = 4$, и учитывая, что $N_1 + N_2 = N$, после интегрирования выражения в правой части (77) получим

$$S_i = \chi' t^2 - 2\chi' t\left\{\frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}}\exp\left[-(t-a)^2/2\sigma^2\right] - \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}}\exp\left(-a^2/2\sigma^2\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{t-a}{\sigma\sqrt{2\pi}}\int_0^t \exp\left[-(\tau - a)^2/2\sigma^2\right] d\tau\right\} \qquad (78)$$

где $\chi' = 2\pi (M/\rho)^2 w_{\text{уд}}^2 N$

отсюда

$$w = \chi t^2 - 2\chi t \left\{ \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}} \exp[-(t-a)^2/2\sigma^2] - \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}} \exp(-a^2/2\sigma^2) + \frac{t-a}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^t \exp[-(\tau-a)^2/2\sigma^2]\, d\tau \right\} \qquad (79)$$

где $\chi = \chi' w_{уд}$

Для проведения расчетов в уравнении (79) последний член может быть выражен в виде

$$\frac{t-a}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^t \exp[-(\tau-a)^2/2\sigma^2]\, d\tau = (t-a)\{\Phi(a/\sigma) + \Phi[(t-a)/\sigma]\} \qquad (80)$$

где $\Phi(x)$ — табличный интеграл Лапласа.

Пределы применимости уравнения (79) соответствуют пределам применимости ядерной модели, что соответствует периоду роста скорости, включая максимум, и часть периода снижения скорости, пока ядра не сливаются в сплошной слой.

Первый член правой части уравнения (79) выражает скорость реакции при независимом росте ядер, а остальные — поправку на перекрывание ядер. Для начального участка кинетической кривой можно пренебречь всеми членами правой части уравнения, кроме первого, что позволяет определять коэффициент при первом члене в «независимых» изменениях. Такое определение целесообразно проводить на первой ступени анализа экспериментальных данных.

Кроме константы χ уравнение (79) включает параметры функции распределения a и σ. Эти параметры имеют следующий смысл. Параметр a для данной задачи численно равен времени, при котором число касаний ядер в единицу времени максимально. В этом легко убедиться, вернувшись к уравнению (75), правая часть которого принимает максимальное значение при $\tau = a$. «Высота» этого максимума обратно пропорциональна значению параметра σ, который, таким образом, характеризует рассеяние случайной величины вокруг ее математического ожидания. Чем меньше значение параметра σ, тем большее число ядер

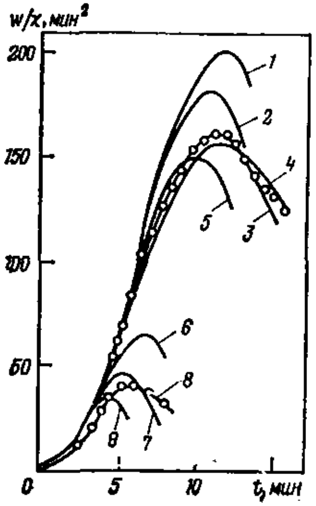
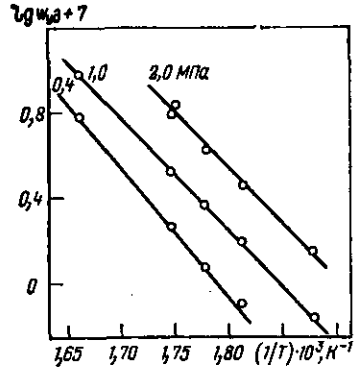


Рис. 65. Кинетика гидрирования карбида железа при 330 °C, 0 и 2 МПа (*1—5*) и при 300 °C и 2 МПа (*6—9*) (по данным В. Д. Стыценко и А. Я. Розовского). Точки — эксперимент, кривые — расчет при следующих значениях параметров a и σ:

1 — 15; 3,7; *2* — 13,5; 2,8; *3* — 13,5; 4,9; *4* — 13,5; 5,6; *5* — 13; 5,6; *6* — 8,5; 2,1; *7* — 6,7; 2,1; *8* — 6,7; 1,1; *9* — 6,0; 0,8.



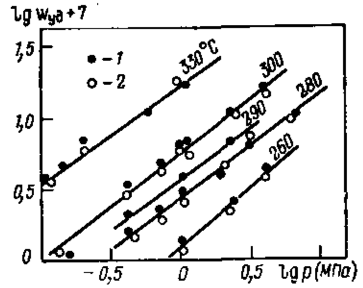


Рис. 66. Температурная зависимость удельной скорости гидрирования карбида железа (по данным В. Д. Стыценко и А. Я. Розовского).

Рис. 67. Логарифмическая анаморфоза зависимости удельной скорости реакции гидрирования карбида железа от давления водорода (по данным В. Д. Стыценко и А. Я. Розовского).

касается в момент $\tau = a$ и тем более равномерно, следовательно, распределены они на поверхности.

Сопоставление с экспериментальными кинетическими кривыми обычно проводят после определения χ по данным для начального периода реакции путем построения теоретических кривых для различных значений параметров a и σ и нанесения на кривые экспериментальных точек. Эту процедуру иллюстрирует рис. 65, на котором приведены две серии экспериментальных точек для различных условий реакции. Как видно из рисунка, чувствительность метода к значениям искомых параметров распределения достаточно высока, причем изменение параметров по-разному сказывается на форме кинетических кривых, так что подбор их значений может быть проведен достаточно однозначно.

Можно показать, наконец, что удельная скорость реакции связана с константами χ и a уравнения (79) соотношением

$$w_{уд} = 2\chi a^2/\pi g S_g \qquad (81)$$

что позволяет завершать анализ определением $w_{уд}$.

На основе удельных скоростей реакции дальнейший кинетический анализ, как указывалось, в принципе можно провести в рамках классических методов. В качестве иллюстрации на рис. 66 и 67 приведены температурная зависимость удельной скорости той же реакции гидрирования карбида железа и логарифмическая анаморфоза ее зависимости от давления.

Как видно, эти зависимости подобны аналогичным зависимостям для гомогенных реакций, а получаемые из них значения наблюдаемой энергии активации и порядка реакции практически не зависят от давления водорода и температуры соответственно, демонстрируя таким образом отсутствие видимых аномалий.

РЕАКЦИЯ ГАЗА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДОГО ТЕЛА

§ 12. Общие закономерности

Реакции газа с поверхностью протекают на начальных стадиях взаимодействия газа с твердым телом. Они могут быть самостоятельными процессами в случаях, когда по тем или иным причинам реакция не может проникнуть в объем твердого тела. Строго говоря, почти все стадии гетерогенно-каталитического процесса представляют собой различные реакции газа с поверхностью твердого тела. Эти же реакции выступают как гетерогенные стадии в газофазных радикально-цепных процессах.

Поскольку протекание реакций газа с поверхностью связано с крайне малыми и потому трудно измеряемыми количествами превращенного вещества и в газовой, и в твердой фазе, их кинетические исследования начались сравнительно недавно — в конце 60-х годов. Толчком к этим исследованиям послужило появление импульсного метода, который в сочетании с хроматографической или масс-спектрометрической техникой анализа газовых смесей превратил одну из труднейших задач кинетического эксперимента в практически рядовую.

Принцип импульсной методики состоит в том, что в поток инертного газа, проходящий через образец твердого вещества (обычно слой зерен), впрыскивается небольшая порция реагирующего газа в виде импульса заданной формы, чаще всего приблизительно прямоугольной. На выходе из реактора газовый импульс (вернее, то, что от него осталось) анализируют и по изменениям состава судят о скорости реакции. Преимущества метода обусловлены возможностями независимо варьировать время реакции для газового импульса и для твердого реагента и анализировать отдельную пробу газа, относящуюся к известному времени реакции.

Действительно, время реакции для газа в режиме идеального вытеснения — это время, в течение которого любое (каждое) сечение газового поршня проходит через весь слой твердого материала; оно будет большим, если слой велик или мала скорость газового потока. Время реакции для твердого реагента — это время, за которое весь импульс газа проходит через произвольное сечение твердого материала; оно зависит от скорости газового потока и объема импульса. Поэтому варьируя соотношение объемов газового импульса и твердого реагента, мы изменяем соотношение времен реакции и может подобрать такое, чтобы превращение газа отвечало требованиям анализа, а превращения поверхности при реакции отдельного импульса оставались достаточно малыми.

Недостатки импульсного метода связаны с тем, что заданная форма импульса деформируется по мере движения к слою твердого реагента (режим вытеснения не идеален), так что конечное распределение концентраций достаточно неопределенно.

Итак, мы подаем импульсы газообразного реагента одинаковой формы и протяженности на поверхность твердого реаген-

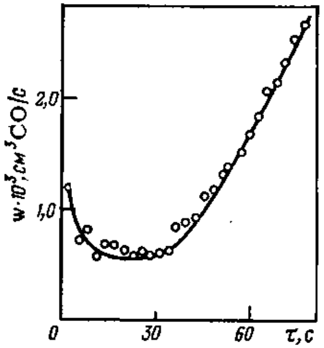
Какие процессы будут происходить на поверхности с ...стием частиц твердого тела? Пусть для простоты твердое ...ю — оксид металла МО, а газ оксид углерода СО, так что про...ает реакция восстановления оксида $MO + CO = M + CO_2$.

Протекание реакции приводит к «извлечению» из решетки от...льных атомов кислорода. При этом в каждом акте реакции об...зуется дефект поверхности. Из предыдущих параграфов мы ...аем, что в итоге в результате реакции на поверхности будут об...зовываться ядра фазы твердого продукта. Каждое ядро — это ...льшое «образование», включающее значительное число частиц ...одукта (атомов металла), структура которых уже соответствует ...руктуре продукта. До того как произошла перестройка струк...уры, эти частицы существовали в рамках «материнской» решетки ...сида в виде стабильной совокупности частиц — кластера. Этот ...астер и должен образоваться в результате отдельных актов ре...кции. Следовательно, после образования отдельных дефектов ...агируют соседние с ними ионы кислорода поверхности, так что ...зникают группировки дефектов — кластеры дефектов.

Образование кластеров дефектов приводит к деформации крис...аллической решетки, «сопротивление» которой обусловливает ...еньшение вероятности реакции по мере роста кластеров. В этих ...словиях будет наблюдаться уменьшение скорости реакции во вре...ени. Когда кластеры достигнут предельных размеров, реакция ...рекратится, и для образования ядра, т. е. перестройки структуры ...ластера, потребуется только энергия — работа образования за...одыша. Если энергии в системе недостаточно (низкая темпера...ура), то кластер будет «ждать» случайного возмущения, необхо...имого для перестройки.

Теперь можно предвидеть общий вид кинетической кривой взаи...одействия газа с поверхностью твердого тела. При контакте ...аза с поверхностью начальная скорость реакции пропорцио...альна концентрации реакционноспособных частиц на поверхно...сти и вероятности реакции отдельной частицы. Затем скорость ...еакции должна снижаться по мере расходования реакционноспо...собных частиц и образования кластеров до значений, определяю...щихся исчезновением дефектов с поверхности за счет их диффузии в объем твердого тела, и оставаться близкой к стационарной (или нулевой при отсутствии обмена с объемом). Наконец, с образова...нием ядер фазы твердого продукта этот период реакции заверша...ется, и наблюдается период роста скорости, характерный для «объемной» реакции.

На рис. 68 показана кинетика восстановления Cu_2O оксидом углерода СО, наглядно иллюстрирующая применимость таких рассуждений. Нисходящая ветвь кривой соответствует процессам образования восстановленных дефектов и кластеров дефектов на по...верхности оксида, стационарный участок отражает диффузионный обмен между поверхностью и объемом Cu_2O восходящая ветвь со...ответствует началу образования и роста ядер фазы твердого про-



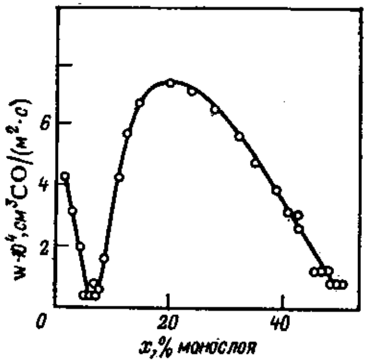


Рис. 68. Типичная кинетическая кривая начальной стадии восстановления Cu_2O оксидом углерода [7,5 % (мол.) в He] при 150 °С (по данным А. Я. Розовского, В. Д. Стыценко, В. Ф. Третьякова).

Рис. 69. Кинетика восстановления при 180 °С поверхности оксида железа CO [3 % (мол.) в He] (по данным А. Я. Розовского, В. Д. Стыценко, В. Ф. Третьякова).

дукта. До начала роста скорости реакция протекает без образования фаз — в гомогенной области.

Существует еще два типа кинетических кривых взаимодействия газа с поверхностью твердого тела. Если образования ядер фазы твердого продукта по тем или иным причинам не происходит, реакция «остается» в гомогенной области. Такую картину можно наблюдать, например, для оксидов цинка, ванадия. Возможен также случай, когда реакция не проникает в подповерхностные слои, что чаще всего обусловлено диффузионным торможением (времена реакции существенно меньше времен диффузии). Так обстоит дело, в частности, при восстановлении специально приготовленного оксида железа, при карбидировании железа оксидом углерода. В этом случае в пределах поверхности монослоя может быть реализована полная кинетическая картина реакции газа с твердым телом: образование дефектов и кластеров дефектов, образования ядер фазы твердого продукта, их рост и слияние в сплошной слой твердого продукта. При этом образуются «двумерные» поверхностные фазы, «толщина» которых может не превышать размеров элементарной ячейки.

На рис. 69 показана зависимость скорости восстановления оксида железа CO при 180 °С от степени x восстановления поверхности, иллюстрирующая кинетику реакции в случае образования двумерных фаз на поверхности твердого реагента. После минимума скорости реакции наблюдается рост скорости, максимум и затем снижение — и все это в то время, когда реакция едва захватывает половину поверхности.

§ 13. Кинетика реакций газа с поверхностью

Наше рассмотрение осталось бы неполным без кинетического описания взаимодействия газа с поверхностью в начальный «доядерный» период. Хотя многообразие возможных при этом химических

реакций необычайно велико, изменения поверхности можно отразить простой схемой. Для системы восстановления оксидов это следующая совокупность процессов: 1) образование кислородной вакансии при удалении кислорода; 2) ее «залечивание» («возвращение кислорода»), если в системе есть окислитель; 3) исчезновение вакансии за счет ее диффузии в объем твердого тела (удобно говорить о диффузии вакансий, не забывая при этом, что на самом деле происходит диффузия иона кислорода из объема на поверхность — соответственно вакансия «проваливается» в объем). Если окислителя в системе нет, то дело ограничивается процессами образования вакансий и их диффузии в объем твердого тела.

Хотя на самом деле задача довольно сложна, ее можно описать с достаточной точностью упрощенной моделью. Запишем уравнение баланса вакансий на поверхности

$$n_0 S\, d\theta/d\tau = w - v \qquad \theta(0) = 0 \tag{82}$$

где n_0 — число частиц (например, ионов кислорода в оксиде) на единице поверхности; θ — безразмерная концентрация вакансий в долях от n_0; w — скорость химической реакции; v — скорость диффузионного «стока» вакансий в объем.

Если кинетика изучается с помощью импульсного метода, когда между импульсами, проходящими за время τ, протекает некоторое время t, в течение которого диффузионный обмен продолжается, а реакция нет, то вместо уравнения (82) следует записать

$$n_0 S\, d\theta/d\tau = w - v\gamma \tag{83}$$

(где $\gamma = (t + \tau)/\tau$) с тем же начальным условием.

Очевидно, что наблюдаемая скорость образования вакансий — скорость химической реакции — должна быть пропорциональна количеству оставшихся ионов кислорода

$$w = w_{уд}(1 - \theta)\, n_0 S \tag{84}$$

где $w_{уд}$ отнесена к одной вакансии, т. е. представляет собой вероятность реакции вакансии за единицу времени.

Записать уравнение для скорости диффузионного обмена между поверхностью и объемом твердого тела (а именно о нем мы говорим как о скорости «стока» вакансий) куда сложнее. И не только потому, что пришлось бы совместно решать уравнения диффузии и реакции в нестационарной задаче, но и потому, что мы не имеем права описывать интересующий нас процесс уравнением диффузии. Уравнение диффузии применимо, когда времена процесса достаточно велики, чтобы он захватывал статистическое количество слоев в направлении диффузии. А в нашем случае можно говорить о переходе вакансии в смежный второй слой, в третий, быть может, в десятый, но никак не в миллионный, тем более что в обычных катализаторах, например, таких слоев от поры до поры всего несколько десятков.

Следовательно, необходимо найти некий эквивалент, который позволит нам оценить скорость «стока» вакансий вместо уравне-

ния диффузии. Для упрощения примем, что во втором слое количество вакансий настолько мало, что их концентрацию можно считать равной нулю. Это не такое уж сильное допущение, поскольку и в первом слое количество вакансий не более десятков процентов, а вакансии, попавшие во второй слой, будут «стекать» и дальше вглубь. Теперь, чтобы получить скорость стока вакансий в объем, мы должны вероятность перехода вакансии из первого слоя во второй (а она равна удельной скорости диффузии) умножить на число вакансий и на нормировочный множитель n_0S, т. е.

$$v = v_{уд}\theta n_0 S \tag{85}$$

Теперь, подставляя (84) и (85) в (83), получим уравнение, содержащее только одну зависящую от времени величину θ.

$$d\theta/d\tau = w_{уд}(1-\theta) - v_{уд}\gamma\theta \tag{86}$$

Интегрируя (86), после несложных преобразований найдем

$$\theta = \frac{w_{уд}}{w_{уд}+\gamma v_{уд}}\{1-\exp[-(w_{уд}+\gamma v_{уд})\tau]\} \tag{87}$$

или

$$\theta = \frac{w_{уд}}{w_{уд}+\gamma v_{уд}}\{1-\exp-[w_{уд}\tau + v_{уд}\ (t+\tau)]\} \tag{88}$$

Подставляя значение θ в (84), получим выражение для наблюдаемой скорости реакции

$$w = \frac{w_{уд} n_0 S}{w_{уд}+\gamma v_{уд}}\{\gamma v_{уд} + w_{уд}\exp[-(w_{уд}+\gamma v_{уд})\tau]\} \tag{89}$$

При $\tau = 0$ уравнение (89) дает начальную скорость реакции

$$w_0 = w_{уд} n_0 S \tag{90}$$

и окончательно получаем

$$w = w_0\frac{\gamma v_{уд} + w_{уд}\exp[-(w_{уд}+\gamma v_{уд})\tau]}{\gamma v_{уд}+w_{уд}} \tag{91}$$

Уравнение (91) можно также преобразовать к параметрической форме, в которой его удобно применять для сопоставления с экспериментальными данными

$$\frac{n}{\tau} = w_0\frac{\gamma v_{уд}}{w_{уд}+\gamma v_{уд}} + \frac{w_0 - w}{\tau}\frac{1}{w_{уд}+\gamma v_{уд}} \tag{92}$$

Применимость уравнения (92) к описанию кинетики восстановления оксида меди CuO иллюстрирует рис. 70, на котором экспериментальные данные представлены в линеаризующих координатах. Из уравнения (92) ясно, что из такого эксперимента могут быть найдены не только значения удельной скорости реакции (на 1 центр поверхности), но и характеристика диффузионной проницаемости поверхностного слоя твердого реагента.

В заключение можно заметить, что балансовые уравнения (82) и (83) становятся неприемлемыми, если превращения поверхности

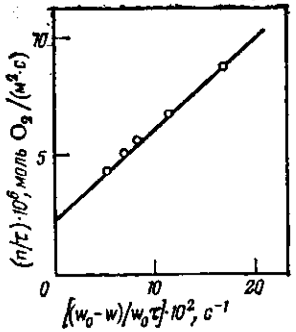


Рис. 70. Применимость уравнения (92) к описанию кинетики восстановления поверхности CuO оксидом углерода при 150 °C и p_{CO} = 4 кПа (по данным А. Я. Розовского, В. Д. Стыценко, В. Ф. Третьякова).

за период реакции отдельного импульса составляют заметную долю от всех частиц поверхности. В этом случае задача решается аналогичным путем, но как серия задач для каждого отдельного импульса и промежутка между импульсами (периода релаксации). При этом решение для каждого периода реакции (импульса) дает начальное условие к задаче для последующего периода релаксации, соответственно решение для периода релаксации — начальное условие для последующего периода реакции.

В этой главе мы ознакомились с кинетическими описаниями некоторых типов гетерогенных реакций: реакций газа с жидкостью, реакций с участием твердых веществ, реакций между газом и поверхностью твердого тела. Рассмотренные задачи, конечно, не исчерпывают многообразия гетерогенных реакций; наоборот, они относятся к простейшим двухфазным системам. В то же время при их решении мы встретились с новыми подходами и методами кинетического описания, которые в той или иной степени применимы к разнообразным гетерогенным реакциям. С этим багажом уже можно приступать к самостоятельному анализу. Однако надо учесть, в этой главе обсуждались, главным образом, особенности развития гетерогенной реакции во времени: закономерности переноса вещества, часто оказывающие влияние на кинетику гетерогенных реакций, здесь почти не затрагивались. Они будут изложены в следующей главе. Не обсуждалась и проблема анализа механизма реакции по кинетическим данным. Такой анализ составляет достаточно специальную область, но после определения удельных скоростей реакции уже не является специфичным и может быть проведен классическими кинетическими приемами.

ГЛАВА IX

ЭЛЕМЕНТЫ ДИФФУЗИОННОЙ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

А. Я. Розовский

В гетерогенных системах протекание химической реакции в объеме одной из фаз или на поверхности раздела фаз возможно только при условии транспорта реагентов в зону реакции и отвода продуктов реакции. Это значит, что неотъемлемыми стадиями суммарного процесса являются и химические, и диффузионные стадии.

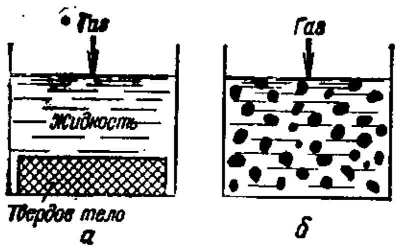


Рис. 71. Иллюстрация моделей внешней (*а*) и внутренней (*б*) задач диффузионной кинетики.

Раздел химической кинетики, изучающий закономерности процессов, включающих химические и диффузионные стадии, называют *диффузионной кинетикой.*

В зависимости от особенностей наложения друг на друга химических и диффузионных стадий различают *внешнюю и внутреннюю задачи диффузионной кинетики.* Аппарат внешней задачи используют в случае, когда диффузия происходит при отсутствии химических реакций на всем пути диффузии; химические реакции действуют лишь в конце пути. Аппарат внутренней задачи применяют в ситуации, когда на всем пути диффузии концентрация вещества изменяется и вследствие протекания химических реакций, так что профиль концентрации диффундирующего вещества определяется наложением этих процессов.

Для гетерогенных систем характерно разнообразное сочетание внешней и внутренней задач в разных комбинациях, поэтому существен правильный выбор модели. Для иллюстрации приведем один из простейших примеров. Пусть протекает химическая реакция газа с твердым телом, погруженным в жидкость в виде отдельного куска. При этом газ растворяется в жидкости и диффундирует к поверхности куска. (рис. 71). Здесь мы имеем дело с внешней задачей.

Разобъем этот кусок на множество более мелких и равномерно распределим их в жидкости (рис. 71). Теперь следует применять модель внутренней задачи. При дальнейшем усложнении системы, если например, объединить сосуды, представленные на рис. 71 *а* и *б*, и считать, что твердый материал в виде порошка и отдельного куска состоит из разных веществ, причем газ реагирует с порошком, а растворенный продукт этой реакции — с отдельным куском, то «моделирование» такой системы становится неочевидным. Для этой цели будут полезны только что приведенные физические (или скорее, геометрические) аналогии.

И трудности решения и сами подходы зависят от того, стационарны ли процессы в системе. Мы будем рассматривать главным образом стационарные процессы, в первую очередь гетерогенный катализ.

§ 1. Внешняя задача диффузионной кинетики

Рассмотрим внешнюю задачу на примере типичного для гетерогенного катализа проточного реактора, заполненного зернами твердого катализатора, на поверхности которого протекает каталитическая реакция. Будем считать, что зерна катализатора непористые, а линейные размеры поверхности существенно превышают

длину пути диффузии, так что практически концентрация диффундирующих к (от) поверхности компонентов изменяется в одном направлении — по нормали к поверхности (так называемая одномерная задача).

Представим, что газовый поток состоит из ядра, в котором происходит полное смешение, и неподвижной диффузионной пленки газа толщиной δ, через которую происходит диффузия к внешней поверхности зерен катализатора. Концентрация c газообразного реагента в ядре потока поддерживается постоянной. Его концентрация c' у поверхности катализатора меньше c вследствие протекания реакции; в результате этого различия возникает диффузионный поток реагента к поверхности.

Диффузионный поток выражается первым законом Фика

$$j = DS\partial c/\partial l \qquad (1)$$

где D — коэффициент диффузии; $\partial c/\partial l$ — градиент концентрации (в плоскости нормали к поверхности).

Скорость химической реакции определяется концентрацией газового реагента у поверхности. Очевидно, что концентрация у поверхности будет изменяться во времени до тех пор, пока скорости реакции и диффузии будут отличаться друг от друга. Если, например, скорость диффузии больше скорости реакции, концентрация реагента у поверхности будет возрастать во времени. При этом скорость диффузии будет снижаться (из-за уменьшения градиента концентрации), а скорость реакции — увеличиваться. При наличии таких связей со временем установится стационарная концентрация реагента у поверхности катализатора, а скорости реакции и диффузии будут равны. При этом установится распределение концентраций реагента в плоскости нормали к поверхности катализатора, показанное на рис. 72, *а*.

Из рисунка ясно, что градиент концентрации реагента определяется выражением

$$dc/dl = (c - c')/\delta \qquad (2)$$

Запишем условие стационарности

$$D\,dc/dl - w_{уд}(c') = 0 \qquad (3)$$

и с учетом (2)

$$\beta(c - c') = w_{уд}(c') \qquad (4)$$

где $\beta = D/\delta$ — константа скорости диффузии.

Из уравнения (4), в частности, следует, что при прочих равных условиях соотношение между концентрациями реагента в ядре

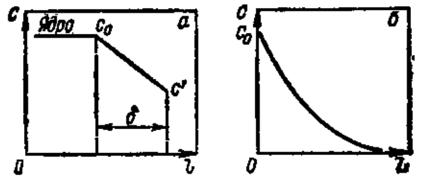


Рис. 72. Примерный вид профиля концентрации реагента в плоскости нормали к внешней поверхности зерна: внешняя (*а*) и внутренняя (*б*) задачи диффузионной кинетики.

потока и у внешней поверхности зерна определяется видом кинетического уравнения собственно реакции.

Для реакции первого порядка $w_{уд} = kc'$, и из уравнения (4) получаем

$$c' = \beta c/(k + \beta)$$

Тогда удельная скорость реакции составит

$$w_{уд} = k\beta c/(k + \beta) \quad (5)$$

Уравнение (5) хорошо отражает свойства модели. Если $k \ll \beta$ величиной k в знаменателе можно пренебречь, и уравнение (5) обращается в исходное уравнение реакции первого порядка. В этом случае говорят, что реакции протекает в кинетической области.

Если, наоборот, $k \gg \beta$ уравнение (5) обращается в

$$w_{уд} = \beta c \quad (6)$$

так что наблюдаемая скорость химической реакции полностью определяется скоростью диффузии. При этом концентрация реагента у поверхности зерна близка к нулю. Область (совокупность условий) протекания реакции, в которой реализуется последнее неравенство и соответственно уравнение (6), называют *внешнедиффузионной областью*, а соответствующее снижение скорости реакции — *внешнедиффузионным торможением*.

В промежуточном случае, когда значения констант скорости реакции и диффузии соизмеримы, реакция протекает в переходной области (между кинетической и внешнедиффузионной).

Поскольку скорость диффузии зависит от концентрации в первой степени, во внешнедиффузионной области реакция любого кинетического порядка будет протекать как реакция первого порядка, т. е. подчиняться уравнению (6). Уравнением (6) определяются и основные свойства реакций, протекающих во внешнедиффузионной области. Константа скорости диффузии в газовой фазе очень слабо зависит от температуры (наблюдаемая энергия активации порядка нескольких килоджоулей на моль против десятков и сотен килоджоулей на моль для химических реакций). Так же ведет себя наблюдаемая скорость реакций во внешнедиффузионной области. В переходной области наблюдаются промежуточные эффекты.

Константа скорости диффузии зависит также от газодинамических параметров; она возрастает с увеличением линейной скорости потока газа и уменьшением размеров зерен (улучшается перемешивание и уменьшается δ). Поэтому соответствующими приемами пользуются как для оценки влияния внешнедиффузионного торможения, так и для его устранения — повышение линейной скорости газового потока, например, позволяет перевести реакцию из внешнедиффузионной области в кинетическую. При повышении температуры k растет значительно сильнее, чем β, и влияние диффузионного торможения усиливается.

В системах гетерогенного катализа модель внешней задачи соответствует диффузии газа из ядра потока к внешней поверхности

зерна катализатора, и внешнедиффузионное торможение наблюдается довольно часто. Поэтому исследование кинетики каталитической реакции обычно начинают с оценки влияния внешнедиффузионного торможения при варьировании линейной скорости газового потока (при постоянной объемной скорости, т. е. пропорционально изменяя скорость потока и навеску катализатора). Линейную скорость увеличивают до тех пор, пока не перестает наблюдаться ее влияние на скорость реакции — внешнедиффузионное торможение отсутствует. Поскольку внешнедиффузионное торможение возрастает с повышением температуры, такая оценка должна быть сделана для наивысшей температуры из предполагаемого температурного интервала.

Использованный здесь подход к решению задачи был сформулирован Д. А. Франк-Каменецким и получил название *метода равнодоступной поверхности*.

§ 2. Внутренняя задача диффузионной кинетики

Модель внутренней задачи, как было показано в начале главы, характерна для систем с равномерным распределением реагента или катализатора в объеме, в котором происходит диффузия. В гетерогенном катализе чаще всего эта модель описывает диффузию реагентов в глубь пористого катализатора (и соответственно диффузию продуктов в обратном направлении).

Твердые катализаторы обычно представляют собой высокопористые тела, удельная поверхность которых достигает значений $10—100\ м^2/г$ и намного превышает геометрическую поверхность зерен ($1—10\ см^2/г$). Поэтому каталитическая реакция протекает главным образом внутри зерен катализатора и обеспечивается диффузией реагентов сначала к внешней, а затем к внутренней поверхности зерен вдоль пор. По мере проникновения в глубь зерна реагенты расходуются в реакциях на стенке поры, поэтому необходимо использовать модель внутренней задачи.

Примем, что пористая структура однородна и непрерывна, т. е. что структура во всех частях зерна одинакова и все поры сообщаются между собой.

Рассмотрим модельную пору, направленную вдоль максимального градиента концентраций реагента (от внешней поверхности к центру зерна, в середину плоской пластины и т. д.). Влияние формы зерна может быть отражено формой модельной поры. Для сферических зерен модельной является коническая пора, для диффузии в плоскую пластину — цилиндрическая пора).

Составим дифференциальное уравнение, описывающее распределение концентраций в цилиндрической поре радиуса r. Очевидно, что это же уравнение будет описывать изменение концентрации в плоской пористой пластине по направлению нормали к поверхности.

Рассмотрим бесконечно малый элемент поры длиной dl. Прирост количества вещества (реагирующего газа) в этом элементе

в результате диффузии будет равен разности между диффузионными потоками в рассматриваемый элемент (со стороны внешней поверхности) и из него и составит [см. уравнение (1)]

$$-dj = \pi r^2 D \partial^2 c/\partial l^2 \quad (7)$$

где πr^2 — сечение модельной поры — поверхность, через которую происходит диффузия.

Скорость химической реакции, протекающей на стенке поры, будет пропорциональна ее поверхности, которая для рассматриваемого элемента составит $2\pi r dl$, так что

$$dw = w_{уд}\, dS = kf(c)\, 2\pi r\, dl \quad (8)$$

Тогда можно записать итоговое уравнение баланса реагирующего газа для рассматриваемого объема

$$\pi r^2\, dl \partial c/\partial t = \pi r^2 D \frac{\partial^2 c}{\partial l^2}\, dl - kf(c)\, 2\pi r\, dl \quad (9)$$

Используя условие стационарности ($dc/dt = 0$), получим

$$d^2c/dl^2 = 2kf(c)/rD \quad (10)$$

Граничными условиями для уравнения (10) будут

$$dc/dl = 0 \text{ при } l = L \text{ (условие симметрии)}$$

и

$$c = c_0 \text{ при } l = 0$$

где c_0 — концентрация реагента у входа в модельную пору; L — длина модельной поры (половина толщины пластины).

Уравнения (9) и (10) — это уравнения соответственно нестационарной и стационарной диффузии с источниками (стоками) для модельной поры. В нашем случае в качестве источника выступает химическая реакция.

Поскольку уравнение (10) не всегда имеет аналитические решения [в зависимости от вида функции $f(c)$], попытаемся из его вида оценить структуру определяющего параметра. Для этого представим уравнение в виде

$$d^2c/dh_x^2 = f(c) \quad (11)$$

где

$$h_x = l\sqrt{2k/rD} \quad (12)$$

Отсюда ясно, что решение будет содержать наряду с концентрацией параметр, определяемый уравнением (12) в виде функций верхнего и нижнего граничных условий (пределов интегрирования). Как мы видели, одно из них нуль, а второе L, т. е. определяющим параметром должен быть

$$h = L\sqrt{2k/rD} \quad (13)$$

который, возможно, включает и функцию от концентрации c.

Для реакции первого порядка нетрудно получить аналитическое решение задачи. В этом случае уравнение (11) будет иметь вид

$$d^2c/dh_x^2 = c$$

с граничными условиями

$$dc/dh_x = 0 \quad \text{при} \quad h_x = h \quad (15)$$

$$c = c_0 \quad \text{при} \quad h_x = 0$$

Уравнения такого типа решаются при помощи подстановки

$$dc/dh_x = Y^{1/2} \quad (16)$$

после которой интегрирование проводится без существенных трудностей. Получаемое решение удобно представить в виде отношения наблюдаемой скорости реакции к скорости, которая наблюдалась бы в отсутствие внутридиффузионного торможения (т. е. в отсутствие падения концентрации реагента в поре).

$$f = w_д/w \quad (17)$$

Это отношение называют *фактором диффузионного торможения*, относительной глубиной проникновения реакции, степенью доступности поверхности.

Для реакции первого порядка

$$f = \operatorname{th}(h)/h \quad (18)$$

Соответственно формуле (18) наблюдаемая скорость реакции, осложненной внутридиффузионным торможением, определится выражением

$$w_д = \frac{1}{\sqrt{2}\,L}\sqrt{rkD}\,\operatorname{th}(h)\, c_0 S \quad (19)$$

где S — внутренняя поверхность пор, которая с хорошей точностью равна удельной поверхности катализатора.

Из приведенных формул следует, что влияние внутридиффузионного торможения на наблюдаемую кинетику реакции определяется величиной безразмерного параметра h, значение которого зависит от структурных факторов (радиуса пор, линейного размера зерен) и от соотношения между константой скорости реакции и коэффициентом диффузии. Последнее обусловливает зависимость параметра h от температуры. Фактор диффузионного торможения f, согласно формуле (18), определяется исключительно величиной параметра h.

В формулу (18) входит гиперболический тангенс, который зависит от значений аргумента следующим образом. При малых h ($h \leqslant 0{,}2$)

$$\operatorname{th}(h) \approx h \quad (20)$$

так что $f \approx 1$. В этом случае практически можно пренебречь влиянием внутридиффузионного торможения на наблюдаемую кинетику реакции (*кинетическая область*)

При больших h ($h \geqslant 2$)

$$\operatorname{th}(h) \approx 1 \quad \text{и} \quad f \approx 1/h \quad (21)$$

В этом случае наблюдаемая скорость реакции становится пропорциональной среднему геометрическому из константы скорости

реакции и коэффициента диффузии. Поскольку последний слабо зависит от температуры (если диффузия происходит в газовой фазе), наблюдаемая энергия активации будет составлять примерно половину ее истинного значения. Соответствующую макрокинетическую область протекания реакции называют *внутридиффузионной областью.* Скорость реакции, протекающей во внутридиффузионной области, зависит от размеров зерен твердого материала и от среднего радиуса пор.

Как видно из условия к выражению (21), значение фактора диффузионного торможения для внутридиффузионной области $f \leqslant 0{,}5$. В этом случае концентрация газообразного реагента в окрестности центра зерна оказывается близка к нулю и для внутридиффузионной области уравнение типа (10) может решаться с более простыми граничными условиями:

$$c = c_0 \quad \text{при} \quad l = 0$$
$$c = 0 \quad \text{при} \quad l = L \qquad (22)$$

Применение граничных условий (22) существенно упрощает решение, поэтому с их использованием для реакций со сложной кинетикой можно получать аналитические решения, применимые, естественно, только для внутридиффузионной (но не для переходной) области протекания реакции.

Интервал значений h $(0{,}2 < h < 2)$ соответствует реакции, протекающей в переходной области. Для последней, как и в случае внешней задачи, характерны промежуточные закономерности, в частности, значения наблюдаемой энергии активации в этой области лежат в интервале между истинным значением и его половиной.

Для реакций других кинетических порядков закономерности влияния внутридиффузионного торможения аналогичны описанным, с той лишь разницей, что по мере «погружения» во внутридиффузионную область изменяется концентрационная зависимость скорости реакции: наблюдаемый порядок реакции приближается к среднему арифметическому между первым и истинным.

Если зависимость скорости реакции от концентрации реагента можно выразить степенной функцией вида

$$w = kc^n \qquad (23)$$

(реакция n-го порядка), то величина безразмерного параметра определяется формулой

$$h = L\sqrt{2k/r\,Dc^{n-1}} \qquad (24)$$

а наблюдаемая скорость реакции во внутридиффузионной области

$$w_д = \frac{\sqrt{rkD}}{\sqrt{2}\,L}\,c^{(n+1)/2}s \qquad (25)$$

Сложнее обстоит дело для реакций с «ленгмюровской» кинетикой вида

$$w_{уд} = kp/(1 + bp) \qquad (26)$$

часто встречающихся в гетерогенном и ферментативном (уравнение Михаэлиса — Ментен) катализе и широко обсуждавшихся в книге. Аналитическое решение в этом случае может быть получено только с двумя упрощающими ограничениями: реакция протекает во внутридиффузионной области [первое ограничение, ведущее за собой более простые граничные условия (22)] в дифференциальном реакторе (второе ограничение, позволяющее не проводить интегрирование по длине слоя катализатора). При этих условиях величина фактора диффузионного торможения определяется формулой

$$f = \frac{1 + bp}{hbp}\sqrt{2\,[bp - \ln(1 + bp)]} \qquad (27)$$

а наблюдаемая скорость реакции во внутридиффузионной области

$$w_д = 2\pi r^2\sqrt{\frac{kD}{rb^2}\,[bp - \ln(1 + bp)]} \qquad (28)$$

Как видно, формулы (27) и (28) далеки от простых соотношений, наблюдавшихся для реакций первого или n-го порядка. Однако наблюдаемая скорость реакции во внутридиффузионной области по-прежнему пропорциональна $\sqrt{kD}$, что ведет за собой соответствующие изменения наблюдаемой энергии активации. Впрочем, следует напомнить, что коэффициент b тоже зависит от температуры, вследствие этого будет искажать значения наблюдаемой энергии активации.

Для общего случая реакций с «ленгмюровской» кинетикой известно приближенное решение (согласующееся в предельных ситуациях первого и нулевого порядка со строгими решениями), согласно которому фактор диффузионного торможения равен

$$f = \frac{1}{\sqrt{2}\,L}\sqrt{\frac{rD}{k}\,\frac{(1 + bp)^2}{1 + (bp/2)}} \qquad (29)$$

и наблюдаемая скорость реакции во внутридиффузионной области составляет

$$w_д = \pi rp\sqrt{\frac{2krD}{1 + (bp/2)}} \qquad (30)$$

Существенно, что интегрирование уравнения (30) может привести к уравнениям того же вида, что и обсуждавшиеся в предыдущих главах для реакций в потоке. Поэтому при кинетическом описании гетерогенной каталитической реакции в потоке оценка влияния внутридиффузионного торможения становится тем более обязательной.

§ 3. Макрокинетические области гетерогенно-каталитической реакции

Как отмечалось, гетерогенно-каталитическая реакция может протекать в кинетической, во внешнедиффузионной, во внутридиффузионной и в соответствующих переходных областях. Этим на-

званиям соответствуют различные концентрационные и температурные зависимости скорости реакции, наблюдающиеся в относительно широком интервале условий эксперимента. Каковы соотношения между этими областями и условия перехода реакции из одной области в другую? Как обнаружить и как устранить диффузионное торможение?

Для ответа на эти вопросы нужно вспомнить модели и формулы наблюдаемой скорости реакции из предыдущих параграфов. Эти формулы показывают, что реакция, протекающая в различных макрокинетических областях по-разному зависит от параметров структуры и от температуры. Рассмотрим вначале зависимость от температуры.

Чем ниже температура, тем меньше соотношение k/D и тем меньше вероятность влияния диффузионного торможения на кинетику реакции, поэтому всегда найдется температура T_1 такая, что при $T \leqslant T_1$ диффузионное торможение отсутствует и реакция протекает в кинетической области. Повышение температуры выше T_1 приведет к появлению диффузионного торможения. Какое торможение — внешнедиффузионное или внутридиффузионное появится, где раньше начнет снижаться концентрация реагента: внутри зерна катализатора или у его внешней поверхности? Поскольку с реакцией в обоих случаях конкурируют диффузионные стадии, ответ на этот вопрос определяется различиями длин пути диффузии и коэффициентов диффузии. Сопоставим эти величины.

В рамках внешней задачи диффузионной кинетики длиной пути диффузии является толщина диффузионной пленки. Для обычных условий толщина диффузионной пленки составляет 10^{-3}—10^{-4} см. Во внутренней задаче характерной длиной диффузии является радиус зерна катализатора, имеющий порядок 10^{-1} см. Это соотношение дает громадное «преимущество» внутридиффузионному торможению.

Коэффициент диффузии в порах равен или меньше коэффициента диффузии в неподвижной газовой среде того же состава. Последнее (меньше) относится к случаю, когда диаметр пор меньше длины свободного пробега, так что реализуется кнудсеновский режим диффузии. Тогда диффузионный поток через капилляр радиуса r описывается уравнением

$$\frac{dn}{dt} = \frac{8}{3}\frac{\pi r^3}{\sqrt{2\pi MRT}}\frac{\Delta p_i}{\Delta l} \qquad (31)$$

и эффективный коэффициент диффузии составляет $\sim 10^{-2}$ см^2/с против значения 10^{-1} см^2/с для обычного коэффициента диффузии при атмосферном давлении. Поскольку длина свободного пробега при атмосферном давлении 10^{-5} см, кнудсеновский режим будет наблюдаться при среднем диаметре пор меньше 100 нм, что характерно для большинства катализаторов, применяемых в промышленности.

Таким образом, при повышении температуры мы должны в первую очередь столкнуться с внутридиффузионным торможением,

причем при намного более низких температурах, чем с внешнедиффузионным. Более того, описанные различия в коэффициентах диффузии могут привести к тому, что реакция будет «вытеснена» на внешнюю поверхность зерен (из-за крайне сильного внутридиффузионного торможения) до начала заметного влияния внешнедиффузионного торможения. При этом возникает ситуация, когда внутри гранул катализатора реакция просто не идет из-за отсутствия реагента, а на внешней поверхности (включающей поверхность устьев пор на глубину их диаметра) протекает без диффузионного торможения. Кинетика такой реакции должна имитировать кинетику реакции в кинетической области с единственным различием: скорость реакции пропорциональна не удельной поверхности катализатора, а внешней поверхности, т. е. ее наблюдаемые значения существенно меньше значений, которые наблюдались бы в действительной кинетической области. Соответствующая область протекания реакции называется *внешнекинетической*.

Дальнейшее повышение температуры должно перевести реакцию во внешнедиффузионную область, в которой ее скорость очень слабо зависит от температуры.

Общий ход температурной зависимости наблюдаемой скорости реакции иллюстрирует график (рис. 73, *а* кривая Зельдовича). Четыре линейных участка на кривой Зельдовича соответствуют последовательной реализации при повышении температуры кинетической, внутридиффузионной, внешнекинетической и внешнедиффузионной области, а нелинейные участки между ними — переходным областям.

В реальных случаях для мелкопористых катализаторов внешнекинетическая область наблюдается в крайне редких случаях, поскольку обычно толщина диффузионной пленки слишком велика, чтобы можно было «вытеснить» реакцию на внешнюю поверхность зерна при отсутствии внешнедиффузионного торможения. Тогда внешнекинетическая область исчезает из графика температурной зависимости скорости реакции, и кривая будет иметь вид, представленный на рис. 73, *б*.

В соответствии с изложенным, изменение температуры можно использовать в качестве фактора, «регулирующего» влияние диффузионного торможения. При этом можно не только изменять величину диффузионного торможения, но и перевести реакцию из одной макрокинетической области в другую.

Другими факторами, влияющими на интенсивность диффузионного торможения и соответственно на кинетику реакции, являются

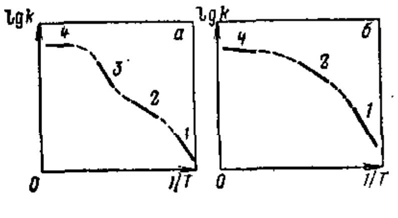


Рис. 73. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ для различных макрокинетических областей протекания реакции:

а — для крупнопористых ($d_{пор} > \delta$) — кривая Зельдовича; *б* — для мелкопористых ($d_{пор} < \delta$) катализаторов (*1* — кинетическая; *2* — внутридиффузионная; *3* — внешнекинетическая; *4* — внешнедиффузионная область).

линейная скорость газового потока и размер зерен катализатора. В рамках рассмотренных моделей увеличение линейной скорости газового потока уменьшает толщину диффузионной пленки, увеличивая тем самым скорость диффузии и уменьшая внешнедиффузионное торможение.

Уменьшение размеров зерен также приводит к уменьшению толщины диффузионной пленки. В то же время пропорционально изменению радиуса зерен изменяется характерная длина диффузии во внутренней задаче (диффузия в глубь зерен), поэтому размер зерен катализатора влияет на величину и внешнедиффузионного и внутридиффузионного торможения.

При корректном проведении кинетического эксперимента в первую очередь варьируют линейную скорость газового потока. Изменение при этом наблюдаемой скорости реакции свидетельствует о влиянии внешнедиффузионного торможения. Если изучение макрокинетики реакции не является самоцелью, то для устранения внешнедиффузионного торможения повышают линейную скорость газового потока (при наивысшей температуре из экспериментального интервала) до тех пор, пока скорость реакции не останется постоянной. При найденном и больших значениях линейной скорости газового потока можно считать, что внешнедиффузионное торможение отсутствует во всем интервале температур.

Дальнейшее исследование проводят, изменяя размеры зерен катализатора путем размола (также при наивысшей температуре). Если при уменьшении размеров зерен скорость реакции возрастает, фиксируют наличие внутридиффузионного торможения и продолжают размол до тех пор, пока дальнейшее уменьшение размеров зерен не перестанет вызывать рост наблюдаемой скорости реакции. Максимальный размер измельченных зерен $a_{\text{макс}}$, при котором скорость реакции остается постоянной, достаточен для того, чтобы считать, что внутридиффузионное торможение отсутствует при $a \leqslant a_{\text{макс}}$ во всем интервале температур.

Следует отметить, что этот прием эффективен только в случае однороднопористых структур, в которых отсутствуют существенные различия между диаметрами отдельных пор. Если же представить себе, например, бидисперсную структуру, состоящую из мелких пор, стенки которых вносят основной вклад в общую поверхность, и крупных пор, в которых осуществляется «транспорт» реагента к устьям мелких пор, то может оказаться, что внутридиффузионное торможение в системе обусловлено падением концентрации реагента именно в мелких порах. Тогда характерной длиной диффузии δ будет уже не радиус зерна, а среднее расстояние между крупными порами. Ясно, что в этом случае уменьшение размеров зерен будет неэффективным (при наличии внутридиффузионного торможения) как для «диагностики»: так и для устранения внутридиффузионного торможения до тех пор, пока $a > \delta$.

Таким образом, для гетерогенно-каталитических реакций, протекающих стационарно, анализ диффузионной кинетики может быть проведен на основе ясных и наглядных теоретических моделей и во многих случаях доведен до аналитических решений. Имеются и достаточно простые экспериментальные методы для диагностики и устранения диффузионного торможения в гетерогенно-каталитической реакции. Развитие изложенного аппарата диффузионной кинетики началось с работ Я. Б. Зельдовича и Е. Тиле, опубликованных в 1939 г., и обязано в значительной степени работам ученых отечественной кинетической школы — Д. А. Франк-Каменецкому, Г. К. Борескову, М. Г. Слинько, С. Я. Пшежецкому, В. А. Ройтеру и др. Решение диффузионных задач для реакций с ленгмюровской кинетикой дано А. Я. Розовским.

§ 4. Диффузионное торможение в реакциях газа с твердым телом

Реакционные системы в реакциях газа с твердым телом и в гетерогенном катализе весьма сходны. Различия обусловлены главным образом только нестационарностью или стационарностью протекающих процессов. На этом основании было бы заманчивым воспользоваться «готовыми» классификацией макрокинетических областей, моделями и математическим аппаратом для реакций газа с твердым телом. Ситуация, однако, не столь проста.

Применительно к гетерогенным реакциям, как правило нестационарным, постановка задачи требует некоторых уточнений. Во-первых, само понятие макрокинетической области протекания реакции по сути относится к области предельных значений некоторых параметров в стационарном процессе, поэтому соответствующие условия вводятся в виде сильных неравенств и в принципе таким понятием можно пользоваться при описании гетерогенной реакции, только если она протекает квазистационарно. Во-вторых, для нестационарного процесса изменяется исходное уравнение баланса или, по крайней мере, мощность источника в диффузионном уравнении становится функцией времени, поэтому хотя мы и можем так же разграничить внешнюю и внутренюю задачи, свойства решения в каждом случае требуют специального анализа.

Представим себе, что реакция газа с твердым телом протекает в системе, аналогичной гетерогенной катализу, т. е. в проточном по газу реакторе, в котором твердый реагент находится в виде слоя пористых зерен. Мы имеем тогда внешнюю (диффузия из ядра газового потока к внешней поверхности зерна) и внутренюю (диффузия в порах твердого реагента) задачи.

Анализ показывает, что в рамках внешней задачи в случае $w/c \gg D$ процесс становится квазистационарным при любом соотношении скоростей химических стадий. Это значит, что для реакции газа с твердым телом существует внешнедиффузионная область, закономерности реакции в которой аналогичны закономерностям в аналогичной системе гетерогенного катализа, т. е. наблюдаемая кинетика реакции описывается уравнением (6) и т. д.

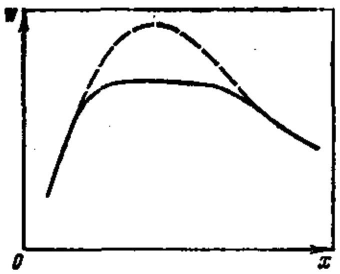


Рис. 74. Общий вид кинетической кривой реакции газа с твердым телом, протекающей в окрестности максимума скорости реакции во внешнедиффузионной области (пунктир — кривая для реакции в кинетической области).

Единственное различие заключается в том, что приведенное неравенство может быть реализовано в течение ограниченного периода времени, когда скорость реакции близка к максимальной. Если вернуться к рис. 62 предыдущих глав, то из вида кинетических кривых реакции газа с твердым телом ясно, что ни в начале реакции, ни в ее конце, когда скорости малы, диффузионное торможение не будет влиять на кинетику реакции. В максимуме скорости реакции и в его окрестности внешнедиффузионное торможение становится возможным.

Общий вид кинетической кривой реакции газа с твердым телом, протекающей в окрестности максимума скорости во внешнедиффузионной области, представлен на рис. 74. Плоская вершина отвечает уравнению (6). На основе проведенных рассуждений можно заключить, что для реакции, кинетика которой представлена на кривых рис. 62, внешнедиффузионное торможение не наблюдается потому, что максимумы на кривых явно выражены и ничего похожего на стационарный участок [описываемый уравнением (6)] кривые не содержат.

Рассмотрим теперь качественно ситуацию для внутренней задачи. Для нее соответствующая теорема о квазистационарности не может быть доказана. Напомним, что в типичном случае реакция протекает с ускорением, обусловленным образованием и ростом ядер фазы твердого продукта. Посмотрим, как будут влиять друг на друга этот процесс и внутридиффузионное торможение.

Влияние внутридиффузионного торможения приведет к падению концентрации газообразного реагента в порах твердого реагента по мере продвижения от внешней поверхности к центру зерен. Вид соответствующей кривой был показан на рис. 72, *б*. Изменение концентрации в свою очередь обусловит неравномерность развития реакционных зон вдоль поры: там, где концентрация выше, образование ядер и их рост будет идти быстрее и раньше по времени будет достигнута ситуация, отвечающая максимальной скорости реакции. Там же, где концентрации ниже — в глубине пор, развитие реакционных зон будет отставать от устьев пор, поэтому зависимость, отражаемая кривой рис. 72, *б* «ужесточится», падение концентрации, раз начавшись, будет происходить весьма резко на небольшом участке вблизи устья пор. Однако после того, как фигуративная точка системы устьев пор пройдет в область за максимум скорости реакции, торможение в окрестности устья станет малым (как и падение концентрации), и фронт реакции начнет перемещаться в сторону центра зерна.

Таким образом, внутридиффузионное торможение в реакции газа с твердым телом должно приводить к образованию «фронта» реакции в устьях пор, постепенно передвигающегося от внешней поверхности к центру зерен. Поскольку условия «снабжения» фронта газообразным реагентом изменяются относительно медленно из-за его постепенного удаления от внешней поверхности и соответствующего увеличения длины пути диффузии, вид кинетической кривой для реакции, тормозящейся внутренней диффузией, будет близок к виду кривой рис. 74, с той разницей, что вместо плоского плато в окрестности максимума будет медленно спадающая кривая.

Рассмотренные задачи аналогичны задачам гетерогенного катализа. Кроме них в реакциях газа с твердым телом появляется «новая» диффузионная стадия, начинающая играть заметную роль после образования сплошного слоя твердого продукта. Эта стадия — диффузия газообразного реагента (или газообразного продукта реакции) через слой твердого продукта. Если она является медленной стадией, реакция протекает в *диффузионной области*.

На опыте предыдущих задач мы можем сразу заключить, что диффузия газа через слой твердого продукта должна рассматриваться в терминах внешней задачи, и если эта диффузия окажется медленной стадией, процесс в целом будет протекать квазистационарно. Однако уравнение (6) при этом не применимо, поскольку толщина L слоя твердого продукта возрастает во времени. Выведем уравнение кинетики реакции, протекающей в диффузионной области, когда концентрация газообразного реагента в «конце» слоя твердого продукта близка к нулю.

Учитывая, что реакция происходит только за счет диффузионного потока реагирующего газа, а последний полностью поглощается в конце пути диффузии (условие диффузионной области), мы можем скорость роста слоя твердого продукта приравнять диффузионному потоку. Это равенство выглядит следующим образом:

$$\frac{\rho}{M} S \frac{dl}{dt} = D \frac{c_0}{L} \qquad (32)$$

Начальное условие, очевидно, должно соответствовать сформировавшемуся сплошному слою твердого продукта толщины L_0 достаточной для перехода реакции в диффузионную область

$$l = L_0 \quad \text{при} \quad t = t_0 \qquad (33)$$

Интегрирование (32) с учетом (33) после преобразований приводит к выражению

$$n^2 - n_0^2 = \frac{2Dc_0\rho S}{M}(t - t_0) \qquad (34)$$

которое и является решением поставленной задачи.

Если в уравнении (34) пренебречь величинами n_0 и t_0, мы придем к так называемому «параболическому закону», которым

описывается, например, окисление ряда металлов и сплавов, протекающее в диффузионной области. Эта упрощенная форма уравнения применима, естественно, при превращениях и временах реакции, существенно превышающих значения n_0 и t_0.

Таким образом, при реакциях газа с твердым телом следует различать три типа диффузионных стадий, протекание которых может отражаться на наблюдаемой кинетике реакции. Это — диффузия газообразного реагента к внешней поверхности зерен твердого реагента, диффузия газообразного реагента в порах твердого и, наконец, диффузия газообразного реагента через слой твердого продукта. Первая и последняя из них, будучи медленными, обусловливают квазистационарность суммарного процесса (соответственно могут быть реализованы макрокинетические области — внешнедиффузионная и диффузионная, когда лимитирует диффузия газа через слой твердого продукта). Падение концентрации реагирующего газа в порах твердого реагента приводит к формированию узкого «фронта» реакции, постепенно продвигающегося вдоль пор от внешней поверхности к центру зерна.

Мы не будем останавливаться здесь еще на одном типе задач, связанных с диффузионным обменом между поверхностью и объемом твердого реагента, поскольку такие задачи рассматривались в гл. VIII, § 13.

§ 5. Подходы к решению более сложных задач диффузионной кинетики

Значительное число химических процессов протекает в многофазных системах. Это — процессы взаимодействия газа с твердым телом, находящимся в растворителе или расплаве, жидкофазные гетерогенные каталитические процессы с газообразным реагентом, жидкофазное окисление кислородом в присутствии твердого ингибитора и т. д. Столь доступными анализу, как в предыдущих параграфах этой главы, являются только простейшие задачи диффузионной кинетики в двухфазных системах. Увеличение числа фаз в системе приводит к непропорциональному возрастанию трудностей ее макрокинетического анализа. Хотя решение подобных задач выходит за рамки настоящего курса, покажем некоторые подходы к их рассмотрению.

Первым этапом макрокинетического анализа сложной системы должна быть классификация диффузионных и других стадий, ранжировка их по характерным временам (например по характерным длинам диффузии), выделение внешней и внутренней задач. Пусть требуется провести анализ системы хлорирования оксидов металлов газообразным хлором в присутствии углеродсодержащего восстановителя в расплаве солей. Процессы такого типа используются, в частности, для извлечения металлов из руд.

Выделим основные стадии процесса. Для этого, конечно, нужно задать последовательность взаимодействий промежуточных веществ. Пусть хлор реагирует с расплавом (с образованием хлорида высшей степени хлорирования), образующийся продукт I реагирует с восстановителем; образующийся продукт II реагирует с оксидом металла, в результате чего получается целевой продукт III. Основные стадии: диффузия хлора (если хлор смешан с другими газами) к поверхности раздела газ — расплав (внешняя задача), адсорбция хлора, растворение хлора (необязательная стадия, так как реакция может идти на поверхности раздела фаз), диффузия растворенного хлора в расплав (здесь возможны варианты: *а*. диффузия через диффузионную пленку с падением концентрации до нуля — внешняя задача; *б*. диффузия в глубь расплава - внутренняя задача; характерный размер — расстояние между пузырьками хлора); диффузия продукта I к внешней поверхности углеродсодержащего восстановителя (внешняя задача; характерный размер — расстояние между частицами восстановителя, суспендированными в расплаве); диффузия продукта I в порах восстановителя (внутреняя задача; характерный размер — диаметр частиц восстановителя) и т. д.

Несмотря на кажущуюся громоздкость такого анализа, его часто удается провести и записать систему дифференциальных уравнений, дающую кинетическое описание процесса. Действительно, для каждой из выделенных простых стадий запись кинетического уравнения не представляет затруднений, а связь между этими уравнениями осуществляется через граничные условия. Это можно сделать, руководствуясь физическим смыслом задачи и, кроме того, правилом, что для последовательных стадий решение для некоторой стадии обычно дает граничное условие для последующей. Так, решение внешней задачи для диффузии к зерну дает концентрацию у внешней поверхности, являющуюся граничным условием для последующей внутренней задачи диффузии в глубь зерна.

Следует отметить, что этот путь отнюдь не наиболее экономный. В частности, если одна из стадий, соответствующая внешней задаче, является очень медленной, то часто применимо квазистационарное приближение. И если бы в указанной системе хлорирования самой медленной стадией была бы диффузия хлора в газовой фазе, то кинетика всех реакций в системе описывалась бы уравнением (6).

В сложных задачах диффузионной кинетики часто приходится сталкиваться с необходимостью решения уравнения диффузии для нестационарного процесса. Способы решения этого уравнения изложены в соответствующих курсах и ряде монографий. Решение обычно может быть представлено в виде функции от интеграла ошибок и в гораздо более редких случаях в виде экспоненциальной функции, причем роль определяющего параметра обычно играет вспомогательная функция вида

$$Y = (l - L)^2/4Dt \qquad (35)$$

где L — линейный размер.

Например, если в сечение с координатой L вносится точечный импульс метки, содержащий количество вещества c_0, то его «размывание» (эволюция распределения концентрации метки) в направлении координаты описывается уравнением

$$c(l,\ t) = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(l-L)^2}{4Dt}\right] \tag{36}$$

графическое изображение которого дает «колоколообразную» кривую с максимумом в точке L.

ГЛАВА X
ФОТОХИМИЯ

§ 1. Основные фотохимические законы

Раздел физической химии, посвященный закономерностям реакций, протекающих под действием света, носит название *фотохимии*. Основной процесс, происходящий под действием поглощенного света, — фотохимическая диссоциация двухатомной молекулы — был рассмотрен в гл. II, § 5—7, поэтому здесь ограничимся рассмотрением законов действия света на многоатомные молекулы и выяснением природы вторичных процессов.

Еще в начале XIX в. Гроттгус в России, а затем Дрейпер в США сформулировали закон, согласно которому фотохимически активны только те лучи, которые поглощаются при реакции. Этот закон в настоящее время очевиден и не имеет исключений. Обратное утверждение, что лучи, которые поглощаются при реакции, являются фотохимически активными, не верно, так как не все они вызывают фотохимическую реакцию.

Особенностью фотохимической активации является ее селективность. Поглощенные кванты света возбуждают и тем самым приводят в активное состояние отдельную связь или группу атомов в данной молекуле. В этом большое преимущество активации молекул светом по сравнению с термической активацией.

Другой закон, которому подчиняются фотохимические реакции, был найден Бунзеном и Роско в 1855 г. в результате изучения реакции соединения хлора с водородом на свету. Этот закон формулируется так: химическое действие света прямо пропорционально произведению интенсивности света I на время его воздействия t. Закон этот носит приближенный характер, потому что не вся поглощаемая световая энергия расходуется на химический процесс.

Основным законом, позволившим разобраться в механизме фотохимических реакций, является *закон фотохимической эквивалентности* А. Эйнштейна, согласно которому каждый поглощенный квант света вызывает превращение одной молекулы.

§ 2. Квантовый выход и классификация фотохимических процессов

Для характеристики фотохимических реакций было введено понятие квантового выхода γ. *Квантовым выходом* называется отношение числа прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов

$$\gamma = N'h\nu/Q \tag{1}$$

где N' — число прореагировавших молекул; Q — количество поглощенной световой энергии; $h\nu$ — энергия одного светового кванта.

Для расчетов более удобно пользоваться не числом молекул, а числом молей. Тогда квантовый выход запишется в виде

$$\gamma = (N'/N_A)/(Q/N_A h\nu) = nN_A h\nu/Q \tag{2}$$

где n — число прореагировавших молей вещества; N_A — число Авогадро.

Количество энергии, необходимое для фотопревращения одного моля вещества при данной длине волны, равно $6{,}02 \cdot 10^{23}\ h\nu$ и носит название *эйнштейн*. Таким образом

$$1\ \text{эйнштейн} = Nh\nu = Nc\tilde{\nu}$$

где $\tilde{\nu}$ — волновое число.

Числовое значение одного эйнштейна зависит от частоты колебаний. Например, 1 эйнштейн при длине волны 700 нм ($\tilde{\nu} = 14286\ см^{-1}$) равен 170,7 кДж/моль, а при длине волны 200 нм ($\tilde{\nu} = 50\,000\ см^{-1}$) равен 598,3 кДж/моль.

Согласно закону эквивалентности Эйнштейна квантовый выход должен быть равным единице. Однако, как показывает опыт, все

Таблица 32. Квантовый выход некоторых фотохимических реакций в газовой фазе

Реакция	Поглощающее свет вещество	Длина волны, нм	γ
$Cl_2 + H_2 \longrightarrow 2HCl$	Cl_2	303,0—500,0	10^4—10^6
$Cl_2 + O_2 \longrightarrow O_2Cl_2$	Cl_2	420,0	1
$Cl_2 + CO \longrightarrow COCl_2$	Cl_2	400,0—436,0	10^3
$Cl_2 + SO_2 \longrightarrow SO_2Cl_2$	Cl_2	420,0	2—3
$Br_2 + H_2 \longrightarrow 2HBr$	Br_2	500,0—578,0	0—2
$Br_2 + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{11}Br + HBr$	Br_2	470,0	1
$2HBr \longrightarrow H_2 + Br_2$	HBr	207,0—253,7	2
$3/2O_2 \longrightarrow O_3$	O_2	207,0—253,7	2
$O_2 + H_2 \longrightarrow H_2O_2$	O_2	171,9—172,5	1
$2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$	NH_3	200,0—220,0	0,14—0,2 (20 °C) 0,5 (500 °C)
$2NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$	O_2	313,0—405,0	2
$CH_3I \longrightarrow (CH_4;\ C_2H_6;\ I_2)$	CH_3I	202,6—210,0	0,01
$CH_3Br \longrightarrow (CH_4\ Br_2)$	CH_3Br	253,7	$4 \cdot 10^{-3}$
$2CH_3Br + 2NO \longrightarrow 2CH_3NO + Br_2$	CH_3Br	253,7	1
$CH_3COCH_3 \longrightarrow (C_2H_6;\ CO,\ CH_4)$	CH_3COCH_3	313,0	0,2
$CH_3N{=}NCH_3 \longrightarrow C_2H_6 + N_2$	$CH_3N{=}NCH_3$	313,0	2

Таблица 33. Квантовый выход некоторых фотохимических реакций в растворах

Реакция	Растворитель	Поглощающее свет вещество	Длина волны, нм	γ
$Cl_2 + 2CCl_3Br \longrightarrow 2CCl_4 + Br_2$	CCl_4	Cl_2	470,0	1
$2ClO_2 \longrightarrow Cl_2 + 2O_2$	CCl_4	ClO_2	410,0	2
$2HClO \longrightarrow 2HCl + O_2$	H_2O	$HClO$	366,0—436,0	2
$C_6H_6 + 3Br_2 \longrightarrow C_6H_6Br_2$	C_6H_6	Br_2	300,0—550,0	0,4—0,9
$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$	H_2O	H_2O_2	275,0—366,0	20—500
$H_2S \longrightarrow H_2 + S$	H_2O	H_2S	207,0—253,0	0,2—0,3
	C_6H_{14}	H_2S	207,0—273,0	1
$CH_3COOH \longrightarrow CH_4 + CO_2$	H_2O	CH_3COOH	185,0—230,0	0,5

фотохимические реакции можно разделить по значениям квантового выхода (табл. 32, 33) на четыре группы: 1) реакции, в которых квантовый выход $\gamma = 1$ (например, образование бромциклогексана, пероксида водорода, нитрозометана, брома в результате реакции хлора с трихлорбромметаном, разложение сероводорода в бензольном растворе и др.); 2) реакции, в которых квантовый выход $\gamma < 1$ (например, разложение аммиака, иодистого и бромистого метана, ацетона, уксусной кислоты, образование гексабромбензола); 3) реакции, в которых квантовый выход $\gamma > 1$ (например, образование сульфурилхлорида, бромистого водорода, озона, разложение бромистого водорода, диоксида азота, азометана, хлорноватистой кислоты и др.), и 4) реакции, в которых квантовый выход $\gamma \gg 1$ (например, реакция взаимодействия хлора с водородом и оксидом углерода и др.).

Отклонение квантового выхода от единицы не означает отклонения от закона эквивалентности Эйнштейна. Как показывает опыт, фотохимический процесс слагается из *первичного*, протекающего в результате поглощения светового кванта и обычно приводящего к диссоциации молекулы с образованием свободных атомов и радикалов, и *вторичных* процессов, протекающих в результате вступления в реакцию образовавшихся в первичном процессе атомов и радикалов, или же дезактивации возникших в результате поглощения света молекул, или рекомбинации атомов и радикалов. Первичные фотохимические процессы, являющиеся истинно фотохимическими, всегда подчиняются закону эквивалентности Эйнштейна. Таким образом, отклонение квантового выхода от единицы указывает на наличие вторичных процессов, которые идут уже без участия света.

Для реакций, протекающих в растворах или в газах при очень малых давлениях, квантовый выход очень часто оказывается меньше единицы.

В газах (если реакция идет с участием возбужденных молекул) это может происходить вследствие того, что возбужденные молекулы до столкновения с реагирующими молекулами дезактивируются путем испускания света. Для растворов квантовый выход

меньше единицы может быть вследствие дезактивации возбужденных молекул молекулами растворителя или вследствие рекомбинации возникших при фотодиссоциации атомов и молекул. Процесс рекомбинации также облегчается молекулами растворителя, окружающими рекомбинирующие частицы и образующими как бы «клетку», играющей роль третьей частицы, которой передается избыточная энергия. Такое уничтожение реакционноспособных частиц получило название *эффекта «клетки»*. Реакция рекомбинации в растворе при большой концентрации растворителя имеет большую вероятность, чем в газе, следовательно, выход свободных атомов и радикалов (и квантовый выход) в растворе меньше.

Квантовый выход часто зависит от температуры. Так, при изменении температуры *фотолиза* (разложения под действием света) аммиака от 20 до 500 °С квантовый выход изменяется от 0,2 до 0,5. Это объясняется следующими обстоятельствами. Первичный процесс поглощения фотона сопровождается отщеплением одного из атомов водорода

$$NH_3 + h\nu \longrightarrow \dot{N}H_2 + H$$

после чего могут произойти вторичные процессы:

$$\dot{N}H_2 + H \longrightarrow \ddot{N}H + H_2 \qquad (а)$$

$$\ddot{N}H + \ddot{N}H \longrightarrow N_2 + H_2 \qquad (б)$$

приводящие к образованию водорода и азота. Однако существует возможность рекомбинационного процесса

$$\dot{N}H_2 + H \longrightarrow NH_3 \qquad (в)$$

Его вероятность при комнатной температуре в три раза больше вероятности процесса (б). Таким образом, три четверти активных продуктов фотолиза возвращается в исходное состояние (образуются молекулы аммиака). Этот процесс приводит к уменьшению квантового выхода, который становится меньшим единицы. С увеличением температуры вероятность рекомбинации несколько падает и соответственно увеличивается квантовый выход.

В целом ряде случаев квантовый выход оказывается больше единицы. Довольно часты случаи, когда квантовый выход равен 2 или 3. Примером такого типа фотохимического процесса могут служить реакции разложения в газовой фазе иодистого и бромистого водорода:

$$2HI \xrightarrow{h\nu} H_2 + I_2$$

$$2HBr \xrightarrow{h\nu} H_2 + Br_2$$

или реакция разложения нитрозилхлорида

$$2NOCl \xrightarrow{h\nu} 2NO + Cl_2$$

для которых квантовый выход равен двум.

Реакции фотолиза бромистого и иодистого водорода объяснены наиболее полно. Первичный процесс состоит в диссоциации галогеноводорода на атомы

$$HI \xrightarrow{h\nu} H + I$$

Для возникновения атомов H и I возможны следующие реакции ($\Delta H°$ в кДж/моль):

$$H + HI \longrightarrow H_2 + I \qquad \Delta H° = -134{,}3 \qquad (а)$$
$$H + I_2 \longrightarrow HI + I \qquad \Delta H° = -141{,}0 \qquad (б)$$
$$I + H_2 \longrightarrow HI + H \qquad \Delta H° = +134{,}3 \qquad (в)$$
$$I + HI \longrightarrow I_2 + H \qquad \Delta H° = +141{,}0 \qquad (г)$$
$$H + H \longrightarrow H_2 \qquad \Delta H° = -426{,}4 \qquad (д)$$
$$I + I \longrightarrow I_2 \qquad \Delta H° = -149{,}0 \qquad (е)$$
$$I + H \longrightarrow HI \qquad \Delta H° = -292{,}0 \qquad (ж)$$

Для атомов водорода существенной является только реакция (а), так как если I_2 удаляется из сферы реакции, реакция (б), так же как и реакции (д) и (ж), практически не имеет значения из-за малой концентрации партнеров. Для атомов I возможна только реакция (е), так как из-за эндотермичности реакций (в) и (г) их энергия активации очень велика, а реакция (ж) невозможна из-за малой концентрации атомов H, которые потребляются в основном по реакции (а). Поэтому протекающая реакция состоит из совокупности следующих процессов:

$$\begin{array}{l} HI + h\nu \longrightarrow H + I \\ H + HI \longrightarrow H_2 + I \\ I + I \longrightarrow I_2 \\ \hline 2HI + h\nu \longrightarrow H_2 + I_2 \end{array}$$

Таким образом, квантовый выход реакции получается равным двум. Атомы I, возникающие в элементарном фотохимическом процессе, по реакции (е) рекомбинируют, образуя молекулярный иод. Добавление к иодистому водороду молекулярного иода тормозит, вследствие реакции (б), процесс разложения иодистого водорода.

Квантовый выход фотолиза HI в газовой фазе, в конденсированном HI и в 0,8 н. растворах приведен ниже:

Растворитель . .	(газовая фаза)	HI	C_6H_{14}		H_2O	
Длина волны, нм	207,0—282,0	300,0	222,0	282,0	222,0	282,0
Квантовый выход γ	2	1,84	1,52	1,78	0,078	0,114

Как видно, в растворе квантовый выход меньше, хотя механизм фотолиза остается прежним.

Интересно, что с увеличением длины волны квантовый выход растет; это объясняется уменьшением вероятности возбуждения молекул растворителя с уменьшением энергии инициирующего распад иодистого водорода излучения.

Для некоторых реакций квантовый выход оказывается равным трем. Примером такой реакции может служить реакция образования озона из кислорода (под давлением 4813 кПа), которая, по-видимому, протекает по схеме

$$O_2 + 2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2O_3$$

Иногда квантовый выход может быть порядка нескольких десятков. Например, фотохимическая полимеризация газообразного ацетилена идет с квантовым выходом $\gamma = 9{,}2$, а квантовые выходы реакций разложения пероксида водорода в воде лежат в пределах от 7 до 500. Детальный механизм реакций с квантовым выходом больше единицы во многих случаях неизвестен.

Примером реакции, квантовый выход которой много больше единицы, является рассмотренная в гл. VII, § 1 реакция соединения хлора с водородом на свету. Квантовый выход для этой реакции $\gamma \approx 10^5$, т. е. одному поглощенному кванту соответствует около ста тысяч превратившихся молекул хлора и водорода. Реакция хлора с водородом, инициируемая светом протекает по схеме

$$\begin{array}{l} Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl \\ Cl + H_2 \xrightarrow{k_1} HCl + H \\ H + Cl_2 \xrightarrow{k_2} HCl + Cl \\ 2Cl + M \xrightarrow{k} Cl_2 + M \\ 2H + M \longrightarrow H_2 + M \end{array}$$

Экспериментальные данные показывают, что устанавливающиеся в ходе реакции концентрации атомов H несравненно меньше концентрации атомов Cl. Поэтому среди реакций обрыва достаточно принимать во внимание только одну реакцию рекомбинации атомов хлора.

Скорость образования атомов хлора равна $2\varphi I$ (где φ — квантовый выход первичного процесса, обычно лежит в пределах от 0 до 1; I — число поглощенных квантов в единицу времени в единице объема, ее часто называют интенсивностью поглощения света). Скорость исчезновения атомов хлора при достаточно длинных цепях, когда реакции развития цепи можно не принимать во внимание, будет равна $k_3[Cl]^2[M]$. В стационарном состоянии

$$2\varphi I = k_3[Cl]^2[M] \qquad (3)$$

откуда

$$[Cl] = (\varphi I / k_3 [M])^{1/2} \qquad (4)$$

Скорость образования хлористого водорода

$$\partial[HCl]/\partial t = k_1 [Cl][H_2] + k_2 [H][Cl_2] \qquad (5)$$

При достаточно длинных цепях скорости возникновения и гибели атомов водорода и хлора (реакции развития цепи) в стационарном состоянии будут одинаковыми, поэтому выражение (5) можно записать в виде

$$\partial[HCl]/\partial t = 2k_1 [Cl][H_2] \qquad (6)$$

Подставляя в (6) выражение (4), получим

$$\partial [HCl]/\partial t = 2k_1 (\varphi I/k_3 [M])^{1/2} [H_2] \quad (7)$$

Норриш показал, что это уравнение для скорости реакции согласуется с опытными данными, если исходная смесь газов хорошо очищена от следов кислорода. В присутствии следов кислорода происходят реакции обрыва цепи по реакциям $H + O_2 \longrightarrow HO_2^{\bullet}$ или $Cl + O_2 \longrightarrow ClO_2^{\bullet}$. Если учесть эти реакции обрыва, скорость образования хлористого водорода окажется прямо пропорциональной не $\sqrt{I}$, а I и будет уменьшаться с ростом концентрации кислорода.

Таким образом, в случае цепной реакции, инициируемой светом, если реакция обрыва будет первого порядка относительно концентрации радикала, скорость реакции прямо пропорциональна интенсивности поглощения света I. Обрыв цепи по реакции второго порядка приводит к пропорциональности $\sqrt{I}$. Обрыв по второму порядку происходит при больших концентрациях радикалов или больших значениях I. Обрыв по первому порядку преобладает при малых значениях I и низких концентрациях, когда имеет место быстрая диффузия.

Квантовый выход может зависеть от концентрации исходных веществ. Такая зависимость наблюдается в хорошо изученной фотохимической реакции димеризации антрацена. Если антрацен, растворенный в бензоле, облучать светом, то происходит его димеризация и одновременно наблюдается флуоресценция. С увеличением концентрации антрацена квантовый выход димеров возрастает, а интенсивность флуоресценции падает. Уравнения происходящих при этом процессов могут быть записаны в виде схемы:

$$A + h\nu \xrightarrow{k_1} A^*$$

$$A^* + A \xrightarrow{k_2} A_2$$

$$A^* \xrightarrow{k_3} A + h\nu'$$

где A — молекула антрацена; A^* — молекула возбужденного антрацена; A_2 — молекула димера; ν — частота излучения; ν' — частота флуоресценции.

Так как концентрация возбужденных молекул, являющихся промежуточным продуктом реакции, мала, скорость изменения их концентрации тоже мала и в некотором приближении может быть приравнена нулю. Таким образом, концентрация возбужденных молекул на начальной стадии реакции становится стационарной. В стационарном состоянии скорость образования активных молекул должна равняться скорости их гибели. Скорость образования возбужденных молекул равна φI. Скорость исчезновения активных молекул, как видно из схемы реакции, равна $k_2[A][A^*] + k_3[A^*]$. Поэтому в стационарном состоянии

$$\varphi I = k_2 [A] [A^*] + k_3 [A^*] \quad (8)$$

откуда

$$[A^*] = \varphi I/(k_2 [A] + k_3) \quad (9)$$

Скорость образования димера

$$\partial [A_2]/\partial t = k_2 [A] [A^*] \quad (10)$$

Подставляя в (10) выражение (9), получим

$$\partial [A_2]/\partial t = \varphi I [A]/([A] + k_3/k_2) \quad (11)$$

Квантовый выход димеров

$$\gamma = (\partial [A_2]/\partial t) (1/I) = \varphi [A]/([A] + k_3/k_2) \quad (12)$$

Из выражения (12) видно, что при малых концентрациях антрацена $[A] \ll k_3/k_2$

$$\gamma = \varphi (k_2/k_3) [A] \quad (13)$$

т. е. квантовый выход димеров (в соответствии с данными опытов) растет с увеличением концентрации антрацена. При высоких концентрациях антрацена $[A] \gg k_3/k_2$ и

$$\gamma = \varphi \quad (14)$$

т. е. достигается предельное значение квантового выхода димеров.

К первичным фотохимическим процессам близко стоят так называемые *сенсибилизированные реакции*, происходящие не с теми молекулами, которые непосредственно поглощают лучистую энергию, а с соседними, нечувствительными к излучению данной частоты и получающими энергию непосредственно от поглощающих ее молекул. Примером такого процесса является рассмотренная (см. гл. II, § 7) диссоциация молекулярного водорода в присутствии паров ртути, атомы которой поглощают свет, соответствующий резонансной линии ртути с длиной волны $\lambda = 253{,}67$ нм. В настоящее время известно большое число сенсибилизированных реакций. Кроме сенсибилизации парами ртути известны реакции, в которых сенсибилизаторами являются галогены, хлорофилл, ионы железа и др.

Как видно, во всех реакциях с квантовым выходом, отличным от единицы, первичный фотохимический процесс подчиняется закону эквивалентности Эйнштейна, а характер отклонения от этого закона позволяет разобраться во вторичных нефотохимических процессах.

Для фотохимических реакций характерна возможность смещения равновесия под действием света, так как изменяется запас свободной энергии системы и соответственно константа равновесия. Очевидно, что заметное изменение положения равновесия можно наблюдать только в тех случаях, когда квантовый выход реакции близок к единице.

§ 3. Различие кинетики фотохимических и темновых реакций

Различия между кинетикой фотохимических и обычных («темновых») реакций хорошо могут быть проиллюстрированы на пример образования бромистого водорода.

Темновая реакция $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ была детально исследована в интервале температур 200—300 °C и оказалась состоящей из следующих элементарных стадий (ΔH^0 в кДж/моль):

$$Br_2 \xrightarrow{k_1} Br + Br \qquad \Delta H^\circ = +189{,}1 \tag{а}$$

$$Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H \qquad \Delta H^\circ = +67{,}8 \tag{б}$$

$$H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br \qquad \Delta H^\circ = -169{,}5 \tag{в}$$

$$H + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br \qquad \Delta H^\circ = -66{,}9 \tag{г}$$

$$Br + Br \xrightarrow{k_5} Br_2 \qquad \Delta H^\circ = -189{,}1 \tag{д}$$

Из приведенной схемы вытекает, что скорость образования бромистого водорода может быть выражена следующим уравнением:

$$\partial [HBr]/\partial t = k_2 [Br] [H_2] + k_3 [H] [Br_2] - k_4 [H] [HBr] \tag{15}$$

Применяя принцип стационарности к реакциям возникновения и уничтожения атомов водорода и брома, получим

$$2k_1 [Br_2] + k_3 [H] [Br_2] + k_4 [H] [HBr] = k_2 [Br] [H_2] + k_5 [Br]^2 \tag{16}$$

и

$$k_3 [H] [Br_2] + k_4 [H] [HBr] = k_2 [Br] [H_2] \tag{17}$$

Вычитая из уравнения (16) уравнение (17), находим

$$[Br] = \sqrt{2 (k_1/k_5) [Br_2]} \tag{18}$$

Подставляя (18) в (17), получим

$$[H] = \frac{k_2 [H_2] \sqrt{(k_1/k_5) [Br_2]}}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]} \tag{19}$$

Подставляя концентрации атомов брома и водорода, определяемые выражениями (18) и (19), в (15), получим окончательное уравнение, определяющее скорость образования HBr

$$\frac{\partial [HBr]}{\partial t} = \frac{2k_2 (k_3/k_4) [H_2] \sqrt{(2k_1/k_5) [Br_2]}}{(k_3/k_4) + ([HBr]/[Br_2])} \tag{20}$$

хорошо удовлетворяющее опытным данным. Как видно, скорость реакции оказывается прямо пропорциональной $\sqrt{(2k_1/k_5) [Br_2]}$, т. е. концентрации атомов брома.

Для температуры 246 °C Боденштейн и Линд получили следующие значения констант:

$$\frac{k_3}{k_4} = 10 \quad \text{и} \quad 2k_2 \frac{k_3}{k_4} \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} = 3{,}86 \cdot 10^{-3} \text{ л}^{1/2}/(\text{моль}^{1/2} \cdot \text{с})$$

По смыслу принятой схемы k_1/k_5 — константа диссоциации молекулярного брома K, которая может быть вычислена с использованием значения энергии диссоциации брома, равного 190 кДж/моль. Для температуры 246 °C эта константа оказывается равной $K = 3{,}26 \cdot 10^{-15}$ моль/л. Эти данные позволяют вычислить константу скорости элементарной реакции

$$Br_2 + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H$$

которая будет равна

$$k_2 = \frac{3{,}86 \cdot 10^{-3}}{(2k_3/k_4) \sqrt{k_1/k_5}} = \frac{3{,}86 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10 \cdot 5{,}71 \cdot 10^{-8}} = 3{,}4 \cdot 10^3 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$$

Полученное значение отношения k_3/k_4 показывает, что при температуре 246 °C скорость взаимодействия атомов водорода с молекулярным бромом в десять раз больше скорости взаимодействия с бромистым водородом.

Фотохимическая реакция хорошо идет уже при комнатной температуре при облучении смеси водорода и брома светом с длиной волны, большей 300 нм. Скорость фотохимической реакции примерно в 300 раз превышает скорость темновой.

Фотохимическая реакция должна отличаться схемой элементарных процессов образования атомов брома: термический процесс (а) заменяется фотолизом молекулярного брома

$$Br_2 + h\nu \longrightarrow Br + Br \tag{а'}$$

Очевидно, что при избытке молекул брома каждый квант приводит к образованию двух атомов брома, и, таким образом, скорость образования активных частиц зависит только от плотности излучения, т. е. от концентрации фотонов $[h\nu]$. Замена процесса (а) процессом (а′) приводит к кинетическому уравнению

$$\frac{\partial [HBr]}{\partial t} = \frac{2 \dfrac{k_2 k_3}{k_4 \sqrt{k_5}} [H_2] \sqrt{[h\nu]}}{\dfrac{k_3}{k_4} + \dfrac{[HBr]}{[Br_2]}} \tag{21}$$

которое полностью описывает фотохимическую реакцию. Отношение k_3/k_4 оказалось равным 10. Это указывает на полную однотипность вторичных процессов в обоих случаях, разнящихся лишь по способу образования атомов брома.

Данные для фотохимической реакции позволяют получить еще ряд сведений о кинетике элементарных вторичных процессов. При $[h\nu] = 9{,}8 \cdot 10^{-10}$ моль/(см^3·с), парциальных давлениях $p_{H_2} = 41{,}6$ и $p_{Br_2} = 16{,}5$ кПа и 491 К отношение скоростей фотохимической и термической реакцией оказалось равным $3{,}1 \cdot 10^2$. При этой же температуре $K = k_1/k_5 = 2{,}48 \cdot 10^{-17}$ моль/л. Из выражений (20) и (21) получаем

$$\frac{(\partial [HBr]/\partial t)_{\text{термич}}}{(\partial [HBr]/\partial t)_{\text{фотохим}}} = \sqrt{\frac{k_1 [Br_2]}{[h\nu]}}$$

откуда может быть вычислена константа скорости диссоциации брома при термической реакции

$$Br_2 \xrightarrow{k_1} Br + Br$$

а следовательно, и обратная ей кинетическая константа для обоих процессов.

Поскольку

$$[Br_2] = \frac{16{,}5 \cdot 273}{101 \cdot 22{,}4 \cdot 10^3 \cdot 491} = 4{,}06 \cdot 10^{-6} \text{ моль/см}^3$$

(где 101 кПа — атмосферное давление и $22{,}4 \cdot 10^3$ см³/моль стандартный объем газа) получаем

$$k_1 = \frac{[h\nu]}{(3{,}1 \cdot 10^2)^2} = \frac{9{,}8 \cdot 10^{-10}}{4{,}06 \cdot 10^{-6} \cdot 9{,}6 \cdot 10^4} = 2{,}5 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$$

откуда

$$k_5 = \frac{k_1}{K} = \frac{2{,}5 \cdot 10^{-9}}{2{,}48 \cdot 10^{-17}} \approx 1{,}0 \cdot 10^8 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)} = 1{,}0 \cdot 10^{11} \text{ см}^3\text{/(моль} \cdot \text{с)}$$

Сравним полученное значение с тем, которое дается теорией столкновений при условии, что все столкновения между атомами брома приводят к рекомбинации (диаметр столкновения примем равным 0,3 нм)

$$k_{5\ \text{расч}} = N_A d^2 \sqrt{\frac{4\pi RT}{M}} = 6 \cdot 10^{23} \cdot 9 \cdot 10^{-16} \sqrt{\frac{4 \cdot 3{,}14 \cdot 8{,}31 \cdot 10^7 \cdot 491}{80}} = $$
$$= 4{,}4 \cdot 10^{13} \text{ см}^3\text{/(моль} \cdot \text{с)}$$

Таким образом

$$k_{5\ \text{расч}}/k_{5\ \text{опыт}} = 4{,}4 \cdot 10^{13}/1{,}0 \cdot 10^{11} = 440$$

т. е. только одно из 440 столкновений атомов брома ведет к их соединению в молекулу. Поскольку энергия активации рекомбинации равна нулю, этот результат указывает на необходимость тройного столкновения для стабилизации получающейся молекулы брома.

§ 4. Процессы, протекающие при фотовозбуждении молекул

Молекулы реагирующего вещества под действием света обычно переходят в электронно-возбужденное состояние. Электронно-возбужденная молекула через некоторое время переходит в нормальное состояние путем излучения поглощенного фотона (*излучательный переход*) или путем превращения в тепло избыточной энергии в результате столкновений (*безызлучательная конверсия*), или передачи ее другой молекуле, которая вследствие этого диссоциирует (*тушение*). Кроме того, электронно-возбужденная молекула может вступить в реакцию и тогда ее избыточная энергия переходит к продуктам реакции.

Большинство химически устойчивых молекул содержат четное число электронов. Эти электроны в молекулах с ковалентными связями спарены, т. е. спины электронов антипараллельны и результирующий спин равен 0. Если общий электронный спин равен S, мультиплетность состояния равна $2S + 1$. Поэтому при наличии в молекуле только спаренных электронов $S = 0$, мультиплетность равна единице, т. е. система синглетна. *Синглетное состояние* обозначают символом S.

Фотовозбуждение переводит один электрон устойчивой молекулы на более высокий энергетический уровень. В этом состоянии спин электрона может быть антипараллельным спину его партнера, тогда состояние системы по-прежнему останется синглетным. Но возможны и такие переходы, когда спин электрона, перешедшего на более высокий энергетический уровень, становится параллельным партнеру, тогда результирующий спин будет равен 1, а мультиплетность равна трем. Состояние системы будет *триплетным* и обозначается символом T. Схема физических процессов, вызванных возбуждением и дезактивацией молекулы, показана на рис. 75. Как видно из схемы, электронно-возбужденная молекула может разными путями (излучательными и безызлучательными) возвращаться в основное состояние. Безызлучательные переходы каскадного типа могут происходить как в синглетном состоянии, так и в триплетном. Молекула постепенно переходит из одного колебательного состояния в другое до более низкого электронного уровня. Энергия, выделяющаяся при этом, передается безызлучательным процессом другим молекулам среды. Безызлучательные переходы между состояниями одинаковой мультиплетности называются *внутренней конверсией*.

Вслед за поглощением фотонов, переводящим молекулу на более высокий электронный уровень, могут последовать переходы на низшие уровни, в результате чего происходит испускание излучения. Излучательные переходы между синглетными состояниями называются *флуоресценцией*. Если испускание является единственным способом дезактивации электронно-возбужденной молекулы, то (так как процесс может быть рассмотрен в качестве реакции первого порядка) величина, обратная константе скорости высвечивания, называется *естественным временем жизни* τ_0 возбужденного состояния. Естественное время жизни флуоресценции лежит в интервале от 10^{-9} до 10^{-6} с.

Переход из состояния одной мультиплетности в состояние с другой мультиплетностью (*интеркомбинационный переход*) согласно пра-

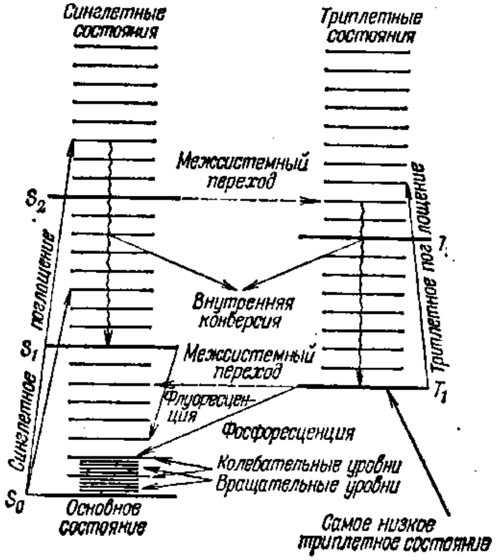


Рис. 75. Схема уровней, электронных переходов и физических процессов, вызванных фотовозбуждением (сплошные прямые стрелки соответствуют излучательным процессам, волнистые — безызлучательным, пунктирные—переходам между уровнями различной мультиплетности).

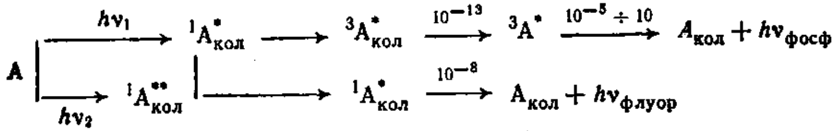
вилам отбора запрещен. Но так как реальные состояния не являются чисто синглетными или триплетными, то эти переходы происходят, но с меньшей вероятностью (в $10^3 \div 10^6$ раз), чем переходы между состояниями одинаковой мультиплетности, и играют большую роль в дезактивации электронно-возбужденных молекул. Интеркомбинационный переход обычно совершается с одного электронного синглетного уровня на колебательный уровень той же энергии триплетного состояния. Этот процесс является адиабатическим. Такой безызлучательный переход называют межсистемным, или *интеркомбинационной конверсией.*

Триплетные состояния молекул являются метастабильными. Времена пребывания в этих состояниях больше, чем в синглетных состояниях, и излучательный переход из триплетного уровня в синглетный уровень может длиться 10^{-3} с, а иногда даже до 10 с.

Излучательные переходы между состояниями разной мультиплетности называются *фосфоресценцией.* В органических молекулах фосфоресценция осуществляется с низшего колебательного уровня триплетного состояния на колебательный уровень основного (синглетного) электронного состояния.

Естественное время жизни состояния отличается от действительного или измеренного времени жизни, так как испускание света может быть вызвано не одним, а рядом конкурирующих процессов.

Времена жизни возбужденных состояний (в секундах) для конденсированных (жидких) систем показаны на следующей схеме:



$$h\nu_2 > h\nu_1 > h\nu_{флуор} > h\nu_{фосф}$$

где A — молекула в основном низшем энергетическом состоянии; ^1A и ^3A — молекулы в синглетном и триплетном состояниях соответственно; $A_{кол}$ — молекулы с избыточной колебательной энергией; A^* — молекула в низшем электронном возбужденном состоянии (синглетном или триплетном); A^{**} — молекула в высшем электронном возбужденном состоянии.

Переход электрона с одного уровня на другой можно рассматривать как переход с одной молекулярной орбитали на другую. Для органических молекул характерны три типа одноэлектронных орбиталей: σ-, π- и *n*-орбитали. π- и σ-Орбитали бывают связывающими и разрыхляющими (последние обозначают индексом *), *n*-орбиталь называется несвязывающей.

σ-Орбиталь соответствует ординарной, простой химической связи; электроны, локализованные на этой орбитали, называются σ-электронами. Они обычно являются сильно связывающими электронами и в значительной мере локализованы. π-Орбиталь соответствует одной из связей в атомной группе с кратной связью. Каждой σ- и π-орбиталям соответствуют разрыхляющие (свободные в основном состоянии) σ*- и π*-орбитали.

n-Орбиталью называется атомная орбиталь, занимаемая неподеленной парой электронов гетероатома, не участвующих в образовании химической связи. Неподеленная пара электронов может быть локализована на *n*-орбитали (например, в карбонильных соединениях) или может участвовать в сопряжении с π-электронами (например, в анилине, фуране). Обычно связывающие σ-орбитали имеют более низкую энергию, чем π- и *n*-орбитали, а разрыхляющие σ*-орбитали обладают более высокой энергией, чем π*-орбитали.

Электронные переходы в молекуле обычно обозначают, указывая орбитали, между которыми переходит электрон: $n \to \pi^*$, $\pi \to \pi^*$, $\sigma \to \pi^*$ и т. д. Возбужденное состояние, реализующееся в результате таких переходов, называется состоянием типа соответствующего перехода, например, синглетное состояние $n\pi^*$-типа — $S_{n\pi^*}$. Типы электронных переходов можно установить по электронным спектрам поглощения и излучения. Возбужденное состояние, как видно из рис. 75, может быть или синглетным, или триплетным.

Электронно-возбужденные состояния в фотохимии играют огромную роль. Молекула в возбужденном состоянии обладает большей энергией и иным распределением электронов, чем в основном, поэтому должна являться более реакционноспособной.

Однако реакционноспособными могут оказаться возбужденные молекулы, находящиеся только в синглетном или только триплетном состоянии, а также молекулы, находящиеся на высоких колебательных уровнях основного состояния *.

Если разница в энергиях синглетного и триплетного состояний невелика, то в химических реакциях возбужденные синглетные и триплетные молекулы могут вести себя одинаково, т. е. иметь одинаковую реакционную способность, хотя по своим физическим свойствам молекулы будут отличаться. Молекулы, находящиеся в триплетном состоянии, парамагнитны, молекулы в синглетном состоянии — диамагнитны.

Некоторые молекулы, находящиеся в триплетном состоянии, могут быть вполне устойчивыми. Типичным примером является молекула кислорода. Кислород парамагнитен и имеет пару электронов с параллельными спинами. Эти электроны находятся на двух орбиталях одинаковой энергии, но одна из них вырождена.

В радикале метилена $:CH_2$ два электрона могут иметь антипараллельные спины, тогда состояние радикала будет синглетным, или параллельные спины, тогда состояние радикала будет триплетным. Метилен, полученный фотолизом диазометана в газовой фазе по реакции

$$CH_2N_2 + h\nu \longrightarrow :CH_2 + N_2$$

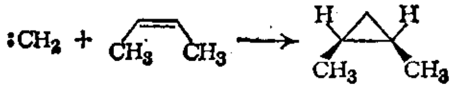
* В результате возбуждения могут образоваться также нестабильные биполярные ионы или таутомеры, которые оказываются более реакционноспособными по сравнению с исходными молекулами.

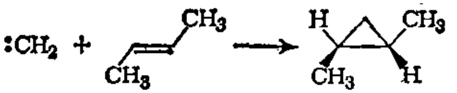
находится в синглетном возбужденном состоянии, которое переходит в более стабильное триплетное с выделением энергии. Последняя может быть передана третьим частицам, например молекулам инертного газа, которые добавлены к диазометану:

$$:CH_2\ (\text{синглет}) + M \longrightarrow \cdot CH_2 \cdot (\text{триплет}) + M$$

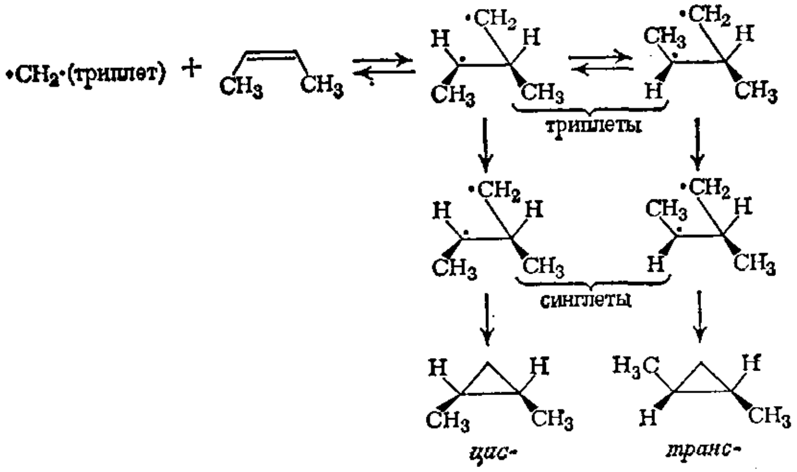
В результате температура реакционной смеси возрастает.

Метилен в возбужденном синглетном состоянии стереоспецифичен и легко присоединяется к *цис-* и *транс-*бутену по месту двойной связи, образуя два стереоизомера:





Присоединение метилена в триплетном состоянии к олефинам нестереоспецифично. Например, *цис-*бутен-2 дает два изомерных диметилциклопропана по схеме:



При присоединении метилена, находящегося в синглетном состоянии, по месту двойной связи электроны с противоположными спинами соединяются в пары, образуя циклопропан, а в случае метилена, находящегося в триплетном состоянии, как видно из приведенной схемы реакции, образуется бирадикал в триплетном состоянии, который переходит в синглетное состояние, и только после этого образуются конечные устойчивые продукты — стереоизомеры замещенного циклопропана.

Обладающий меньшей энергией метилен — триплет легче вступает в реакции простого присоединения по месту двойной связи,

нежели в реакции включения, когда CH_2-группа просто внедряется в С—Н-связь. Последняя реакция более характерна для метилена, находящегося в синглетном состоянии.

Как синглетное, так и триплетное состояния характеризуются определенным разделением зарядов. Когда два электрона с параллельными спинами находятся в молекуле на большом расстоянии друг от друга, такая молекула ведет себя подобно бирадикалу. Если же неспаренные электроны находятся близко друг от друга, то различия между синглетным и триплетным состояниями молекулы не очень явные.

Исследование фотохимических процессов в органических молекулах показало, что при поглощении фотона молекулой наибольшую вероятность имеет переход молекулы или в самое нижнее возбужденное синглетное состояние S_1^* или в самое нижнее триплетное состояние T_1.

§ 5. Полные и локальные скорости фотохимических реакций

Согласно закону Ламберта — Бера, ослабление интенсивности — dI света, прошедшего через слой толщиной dl, прямо пропорционально толщине слоя, концентрации молекул c, интенсивности света I:

$$-dI = \alpha I c\, dl \tag{22}$$

где α — коэффициент поглощения света, зависящий от природы вещества и от длины волны поглощаемого света.

Функция $\alpha(\lambda)$ количественно описывает спектр поглощения света. Интегрирование этого уравнения от I_0 — интенсивности света, падающего на кювету, когда $l = 0$, до интенсивности I_l на расстоянии l от начала кюветы дает

$$I_l = I_0 e^{-\alpha c l} \tag{23}$$

Количество поглощенных квантов * будет равно

$$I = I_0 - I_l = I_0 (1 - e^{-\alpha c l}) \tag{24}$$

Если происходит заметное поглощение света, то, как видно из выражения (24), число поглощенных квантов будет разным у передней и задней стенок реакционного сосуда. Поэтому скорости зарождения радикалов и возбужденных молекул, концентрации этих частиц и скорости их реакций не будут одинаковыми по всему объему сосуда.

Это приводит к тому, что при исследовании фотохимических реакций измеренные полные или средние скорости реакций не всегда соответствуют локальным скоростям, к которым и применимы все рассмотренные теоретические представления. Равенство полных и локальных скоростей наблюдается только в тех случаях,

* В этом параграфе для простоты, чтобы не усложнять обозначения величин индексами, интенсивность света и число поглощенных квантов обозначены одним символом I.

11 Зак. | 60

когда а) поглощение света равномерно по всему объему реакционного сосуда; б) времена жизни радикалов и других активных частиц достаточно велики, так что в результате диффузии создаются одинаковые концентрации по всему объему; в) скорости образования конечных продуктов прямо пропорциональны интенсивности поглощенного света.

Полная или средняя измеряемая скорость связана с локальной скоростью очевидным соотношением

$$\left(\frac{\partial [A]}{\partial t}\right)_{\text{измер}} = \frac{1}{l}\int_0^l \left(\frac{\partial [A]}{\partial t}\right)_{\text{лок}} dl \qquad (25)$$

где [A] — концентрация продуктов реакции.

Для локальной скорости в общем виде можно записать

$$(\partial [A]/\partial t)_{\text{лок}} = \beta I_a^n \qquad (26)$$

где β — функция, в которую входят концентрации реагирующих веществ и константы скоростей (типа функций, рассмотренных в гл. X, § 2); I_a — интенсивность поглощенного света в данном сечении реакционного сосуда.

Подставляя (26) в (25), получим

$$(\partial [A]/\partial t)_{\text{измер}} = \frac{1}{l}\int_0^l \beta I_a^n \, dl \qquad (27)$$

Пользуясь законом Ламберта — Бера (24), можно найти I_a следующим образом:

$$I_a = -\frac{dI}{dl} = \frac{d\left[I_0\left(1 - e^{-\alpha cl}\right)\right]}{dl} = \alpha c I_0 e^{-\alpha cl} \qquad (28)$$

Если пучок света параллелен и имеет одинаковую интенсивность по сечению, полностью охватывающую кювету, в которой диффузией радикалов из данного элемента объема в другой можно пренебречь, то β не зависит от l и I_a. Тогда, интегрируя (27) после подстановки (28), можно найти полную скорость

$$\left(\frac{\partial [A]}{\partial t}\right)_{\text{измер}} = \frac{\beta I_0^n \left(1 - e^{-n\alpha cl}\right)}{nl\,(\alpha c)^{1-n}} \qquad (29)$$

Отношение измеренной скорости к локальной будет равно

$$\frac{(\partial [A]/\partial t)_{\text{измер}}}{(\partial [A]/\partial t)_{\text{лок}}} = \frac{(\alpha cl)^{n-1}\left(1 - e^{-\alpha cln}\right)}{n\left(1 - e^{-\alpha cl}\right)^n} \qquad (30)$$

Из этого выражения видно, что измеряемая полная и локальная скорости становятся равными только при условии $c \to 0$, $l \to 0$, $\alpha \to 0$ или $n = 1$. Отношения полной и локальной скоростей при различных долях поглощенного света, рассчитанные по (30) для случая $n = 1/2$, показаны ниже:

Поглощение падающего света, %	5	10	15	20	50
$\frac{(\partial[A]/\partial t)_{\text{измер}}}{(\partial[A]/\partial t)_{\text{лок}}}$	1,01	1,05	1,62	2,23	6,90

Нетрудно заметить, что если поглощается до 10 % падающего света, то отношения измеряемых и локальных скоростей не сильно отличаются друг от друга. Но чем больше процент поглощенного света, тем эти скорости сильнее различаются. Строгое применение рассмотренного уравнения и обработка полученных экспериментальных данных затруднены из-за отсутствия данных о скоростях диффузии радикалов в реакционной среде. Если скорость диффузии радикалов велика, то различие между измеряемой и локальной скоростями будет меньше даже при больших долях поглощаемой световой энергии. Если образуются очень активные радикалы, то они легко гибнут в заданном линейном объеме, и различие полной и локальной скорости будет приближаться к теоретически предсказанному выражением (30). Поэтому закон скоростей всегда необходимо проверять при нескольких значениях долей поглощенной световой энергии.

§ 6. Кинетика флуоресценции, фосфоресценции и интеркомбинационной конверсии

Количественное изучение флуоресценции и фосфоресценции позволяет определить ряд важных величин, характеризующих фотохимический процесс; время жизни возбужденных молекул, скорость интеркомбинационной конверсии, число и природу возбужденных состояний, эффективные сечения тушения молекул, эффективность переноса электронной энергии, первичный квантовый выход. Рассмотрим процесс, который слагается из стадий первичного возбуждения исходных молекул светом и последующих процессов флуоресценции или фосфоресценции, конверсии энергии электронного возбуждения в энергию теплового движения и химического превращения возбужденных частиц, т. е.

$$A + h\nu \longrightarrow A^* \; (\varphi I_a)$$

$$A^* \xrightarrow{k_{\text{фл}}} A + h\nu'$$

$$A^* + M \xrightarrow{k_{\text{конв}}} A + M'$$

$$A^* \xrightarrow{k_{\text{р}}} B + C$$

где I_a — число квантов, поглощенных в единицу времени в единице объема, которое принимается равным числу молекул, возбужденных в единицу времени в единице объема (это соответствует $\varphi = 1$).

Скорость накопления возбужденных частиц запишется в виде

$$\partial [A^*]/\partial t = I_a - k_{\text{фл}}[A^*] - k_{\text{конв}}[A^*][M] - k_{\text{р}}[A^*] \qquad (31)$$

Из условия стационарности $\partial [A^*]/\partial t = 0$ вытекает

$$[A^*] = I_a/(k_{\text{фл}} + k_{\text{конв}}[M] + k_{\text{р}}) \qquad (32)$$

Пользуясь этим выражением, легко найти первичный квантовый выход распада A* на вещества B и C:

$$\varphi = \frac{\partial [B]/\partial t}{I_a} = \frac{k_{\text{р}}[A^*]}{I_a} \qquad (34)$$

Подставляя в (33) выражение (32), получим

$$\varphi = k_р/(k_{фл} + k_{конв}[M] + k_р) \quad (34)$$

Принимая, что число излучаемых квантов в единицу времени из единицы объема равно $I_{фл}$

$$k_{фл}[A^*] = I_{фл} \quad (35)$$

из условия стационарности находим

$$I_a = k_{фл}[A^*] + k_{конв}[A^*][M] + k_р[A^*] \quad (36)$$

После подстановки в него (35) получим

$$\frac{I_a}{I_{фл}} = 1 + \frac{k_{конв}[M]}{k_{фл}} + \frac{k_р}{k_{фл}} \quad (37)$$

Как видно из выражения (37), зависимость $I_a/I_{фл}$ от [M] является линейной. Наклон прямой равен $k_{конв}/k_{фл}$, а отрезок по оси ординат составляет $1 + k_р/k_{фл}$. Отсюда вытекает, что определяя независимым путем $k_{фл}$ можно из этих данных вычислить величины $k_{конв}$ и $k_р$. Предположение о том, что I_a и $I_{фл}$ одинаковы по всему объему, не всегда верно. Учет изменения I в объеме возможен и приводит к более сложным зависимостям.

§ 7. Зависимость скорости фотохимических реакций от температуры

Скорость фотохимической реакции не зависит от температуры, если конечные продукты реакции образуются непосредственно из возбужденных частиц, если лимитирующей стадией образования конечных продуктов является фотохимический процесс, или энергия активации «темновых» реакций очень мала. Энергия электронного возбуждения молекул обычно имеет более высокое значение, чем прирост средней тепловой энергии при нагревании от комнатной до повышенных температур. Например, повышение температуры ацетальдегида от 20 до 220 °C приводит к увеличению средней тепловой энергии на 12,5 кДж/моль, в то время как энергия электронного возбуждения молекулы ацетальдегида составляет около 418,4 кДж/моль. Поэтому направление и эффективность фотолиза мало зависят от температуры. Зависимость скорости первичного фотохимического процесса от температуры может быть значительной, если энергии поглощенного кванта не хватает для разрыва связи.

Однако независимость скорости фотохимической реакции от температуры еще не говорит о том, что продукт образуется в первичном процессе. Это может происходить и вследствие того, что в реакции участвуют «горячие» радикалы или вторичные реакции протекают с малыми энергиями активации.

Если считать, что избыток энергии при фотодиссоциации переходит только в кинетическую энергию поступательного движения (нет колебательно-, вращательно- и электронно-возбужденных

радикалов), то полный избыток кинетической энергии частиц A и B, образующихся по реакции $AB + h\nu \rightarrow A + B$ будет

$$E = h\nu - D_{A-B}$$

где D_{A-B} — энергия диссоциации молекулы AB.

Эта избыточная энергия распределяется между радикалами таким образом, что радикал, имеющий меньшую массу, приобретает большой избыток энергии (см. гл. XI, § 13) и становится «горячим». Его участие в последующих реакциях характеризуется энергией активации близкой к нулю.

Фотолиз исходных молекул обычно приводит к появлению вращательно-, колебательно- или электронно-возбужденных радикалов, имеющих, кроме того, и повышенную кинетическую энергию поступательного движения. Энергия активации реакций с их участием также будет близка к нулю.

ГЛАВА XI

ХИМИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ БОЛЬШОЙ ЭНЕРГИИ

§ 1. Общие понятия

Раздел физической химии, посвященный изучению химических реакций, протекающих под действием излучений большой энергии, получил название *радиационной химии*. К числу излучений, вызывающих химические реакции, относятся все виды радиоактивных лучей, нейтроны, а также электроны, положительно и отрицательно заряженные ионы и излучение с энергией более 50 эВ (рентгеновские и γ-лучи). В радиационной химии не рассматривается действие света, энергия квантов которого не превышает 12 эВ. Химические реакции, протекающие под действием излучений большой энергии, получили название *радиолиза*.

Первые наблюдения действия излучений относятся к 1896 г., когда Беккерель обнаружил почернение фотографической пластинки под действием калийуранилсульфата. Однако с тех пор исследования действия излучений на химические реакции проводились ограниченно из-за отсутствия достаточно интенсивных источников излучений. Только в последние десятилетия в связи с развитием атомной энергетики стало возможным широко проводить исследования действия излучений большой энергии на вещество и создавать промышленные процессы с использованием этих излучений.

§ 2. Источники излучений

Источником энергии для активации молекул или же превращения их в атомы и радикалы может служить излучение радиоактивных атомов, являющихся отходами при работе ядерного реактора. В результате деления каждого ядра ^{235}U образуются два новых ядра с приблизительно равными массами. Продукты деления образуют группу изотопов с атомными массами от 72 до 162. Атомы продуктов деления нестабильны: в процессе β-распада идет превращение одного химического элемента в другой. В ряде случаев образующееся после испускания β-частицы ядро находится в «возбужденном» состоянии; переход такого ядра в «нормальное», или основное, состояние сопровождается излучением одного или нескольких γ-квантов. Максимальная энергия β-частиц, испускаемых продуктами деления, равна 3,5 МэВ, а γ-излучения — 3,8 МэВ. Однако такой энергией обладают в основном короткоживущие продукты деления. Облучение продуктами деления можно производить внутри активной зоны атомного реактора.

Источниками излучения в реакторах являются: продукты деления атомного горючего (расщепляющегося материала), и горючее в наружных контурах реакторов, работающих на жидком горючем (растворе ураниловых солей — уранилнитрата или уранилсульфата — в воде). Кроме того, в некоторых типах реакторов в качестве теплоносителя используется эвтектическая жидкая смесь натрия и калия. Эта смесь в результате работы реактора становится радиоактивной и может быть использована как источник γ-излучения при выходе смеси из реактора и циркуляции в специальной петле, связанной с реактором, в так называемом *радиационном контуре*. В качестве источника γ-излучений для радиационно-химических целей можно использовать растворы солей индия. Если раствор соли индия будет циркулировать в контуре, проходящем через активную зону реактора, то внешнюю часть этого контура можно использовать как источник γ-излучения. В качестве источников излучений могут быть использованы и отработанные тепловыделяющие элементы ядерных реакторов (ТВЭЛы).

Другими источниками излучения могут служить некоторые искусственно получаемые радиоактивные изотопы, в частности ^{60}Co. Радиоактивные изотопы получают при облучении веществ нейтронами в ядерных реакторах. В зависимости от продолжительности облучения нейтронами можно получить изотоп ^{60}Co определенной активности. Период полураспада ^{60}Co равен 5,3 года. Энергия γ-лучей ^{60}Co равна 1,17 и 1,33 МэВ. Практически удобными изотопами как источниками излучений являются ^{137}Cs и ^{90}Sr. Изотоп ^{137}Cs может служить источником γ-излучения с энергией 0,6616 МэВ, на которые приходится 82 % всей излучаемой энергии, остальное приходится на β-излучение. Период полураспада ^{137}Cs составляет 30 лет. Изотоп ^{90}Sr (период полураспада 28 лет) является источником быстрых электронов со средней энергией 0,205 МэВ.

Кроме того, в качестве источника излучения высокой энергии можно использовать протоны, дейтроны, α-частицы и пучки быстрых электронов, получаемые в специальных ускорителях (циклотроне, генераторе Ван де Граафа). Для получения γ-излучения можно использовать мощные рентгеновские трубки или торможение быстрых электронов, образующихся в ускорителях. Излучателями нейтронов, кроме атомных реакторов, могут быть радийбериллиевые и полоний-бериллиевые источники или специальные ускорители нейтронов.

§ 3. Отличие радиолиза от фотохимического процесса

Так как энергия частиц, применяемых в радиационной химии, во много раз превосходит энергию валентных электронов веществ — участников химической реакции, то, в отличие от фотохимических процессов, первичный акт взаимодействия излучений большой энергии с веществом не носит избирательного характера. Этот первичный акт приводит обычно к ионизации вещества, возникновению свободных радикалов, возбужденных молекул и атомов.

Продукты взаимодействия излучения большой энергии с данным веществом мало зависят от вида или энергии излучения. Все виды излучений высокой энергии дают качественно одинаковые химические эффекты. Однако излучения разных типов и энергий с разной скоростью теряют свою энергию в веществе, поэтому плотность первичных активных продуктов в треках зависит от вида излучения. Эта зависимость особенно явная в случае ионизации жидкостей, вследствие затруднительности диффузии активных первичных продуктов из трека. В газах активные продукты относительно легко покидают треки, и поэтому разные типы излучений обычно не влияют на выход радиационно-химических реакций.

Электроны, выбитые из атомов или молекул в результате первичных процессов ионизации, могут при столкновении с атомами или молекулами вновь вызывать ионизацию и возбуждение, так как обладают достаточной энергией. Если вторичные электроны имеют достаточно высокую энергию, то они образуют собственные треки, которые ответвляются от первичных. Вторичные лучи называют *δ-лучами*. Если же энергия вторичных электронов невысока (менее 100 эВ), то пробеги их в жидкостях или твердых телах невелики, и продукты вторичной ионизации располагаются очень близко от первичных, образуя так называемые *шпуры*, состоящие из возбужденных или ионизированных атомов или молекул. Шпуры обычно содержат 2—3 пары ионов и несколько возбужденных молекул. Если плотность ионизации велика, то шпуры могут располагаться близко, частично перекрывая друг друга и образуя колонны ионов. Это явление называется колон-

ной ионизацией. Таким образом, в отличие от фотохимических реакций, для которых характерно равномерное распределение возбужденных молекул вдоль плоскости, перпендикулярной направлению света, для радиационно-химических реакций характерно неравномерное распределение активных частиц в облучаемом объеме.

При фотохимических реакциях вторичные процессы являются в большинстве случаев чисто химическими (реакциями радикалов). В отличие от фотохимических реакций вещества, возникающие под действием радиации, подвержены дальнейшему действию излучений. Вторичные процессы в радиационно-химических реакциях могут быть кроме химических процессами взаимодействия с веществом возникающих в первичном акте электронов, ядер отдачи или квантов, обладающих меньшей энергией.

Энергетические выходы * фотохимических реакций при расчете на монохроматическое излучение чаще всего больше энергетических выходов радиационно-химических реакций. Так, образование озона из кислорода в газовой фазе протекает под действием УФ-излучения с энергией квантов 6,5 эВ ($\lambda = 190$ нм) с квантовым выходом 2, что соответствует энергетическому выходу 30 молекул/100 эВ. Радиационно-химический выход этой же реакции в газовой фазе в 10 раз ниже, а в жидкой фазе при облучении жидкого кислорода в 2 раза ниже.

Таким образом, процессы ионизации, протекающие под действием излучений большой энергии, не достаточно эффективны для процесса образования озона. Необходимое возбуждение молекул O_2 до определенных энергетических уровней, осуществляется вторичными электронами. Однако значительное число вторичных электронов вызывает возбуждение молекул O_2 до энергетических уровней, которые еще не активны в химической реакции образования озона. При фотохимической же реакции почти вся энергия монохроматического света с частотой, соответствующей возбуждению молекул данного типа, переходит в энергию возбуждения, которая оказывается достаточной для того, чтобы молекулы вступили в реакцию.

§ 4. Первичные процессы

Энергия частиц, применяемых в радиационной химии, во много раз превосходит энергию квантовых уровней валентных электронов веществ — участников химической реакции, поэтому, в отличие от фотохимических процессов, первичный акт взаимодействия излучений большой энергии с веществом не носит избирательного характера. Этот первичный акт приводит обычно к ионизации вещества и возникновению свободных радикалов. Поглощение ионизирующих излучений зависит от порядкового номера атома. Кроме

* *Энергетическим* (*радиационно-химическим*) *выходом* называют число активных частиц или молекул продуктов фотолиза (радиолиза), образующихся при поглощении веществом энергии излучения, равной 100 эВ.

того, первичные продукты взаимодействия образуются вдоль путей ионизирующих частиц, причем ионизация возрастает к концу пути частиц и зависит от ее природы и массы.

Прохождение излучений через вещество приводит в итоге к потере его энергии. До тех пор пока энергия частиц и квантов излучений больше энергии ионизации молекул и атомов, она затрачивается в основном на их ионизацию.

Торможение α-частиц в веществе вызывается главным образом их взаимодействием с электронами. Последние захватываются α-частицами с образованием однозарядных ионов и электронейтральных атомов гелия, однако вследствие огромной скорости движения частицы присоединенные электроны отщепляются, и этот процесс повторяется многократно. Одновременно из атомов и молекул поглощающей среды образуются ионы. На один акт образования пары ионов в воздухе при 15 °C и 10^5 Па α-частица расходует в среднем около 33 эВ энергии. Электроны, выбиваемые α-частицами из атомов и молекул, могут обладать большой кинетической энергией и вызывать ионизацию атомов и молекул.

β-Лучи обладают большей проникающей способностью по сравнению с α-частицами, но много меньшей, чем γ-лучи. При движении через вещество β-частицы выбивают из атомов и молекул электроны, приводя к образованию положительно заряженных ионов. β-Частица с энергией 1 МэВ образует в воздухе около $3 \cdot 10^4$ пар ионов, в то время как α-частица с такой же энергией — около $2 \cdot 10^5$ пар ионов. Для практических целей β-излучение можно использовать, если нужно создать ионизацию только в поверхностном или тонком слое облучаемого вещества или при осуществлении цепной химической реакции в газе. Если требуется, чтобы излучение проникало на большую глубину, например, при осуществлении химических реакций в жидких или твердых телах, используют γ-лучи.

Проходя через вещество, электроны теряют свою энергию в основном за счет неупругих столкновений с электронами атомов. В результате столкновений происходит отклонение ударяющего электрона от его первоначального пути. Отклонение наблюдается и в тех случаях, когда электроны проходят близко к ядру атома. Поэтому обычно наблюдается сильное поглощение и рассеяние β-частиц в веществе. Часть энергии электронов тратится на ионизацию и возбуждение атомов и молекул, часть на тормозное излучение, при очень больших энергиях β-частиц (>100 МэВ) энергия расходуется еще и на возбуждение и расщепление ядер.

Скорость потери энергии, локально поглощаемой при движении заряженной частицы в окружающей среде, выражается в единицах *линейной потери* (*передачи*) *энергии* (*ЛПЭ*) — килоэлектронвольтах на микрон. ЛПЭ зависит от природы среды и энергии частиц и увеличивается по мере их замедления. Первоначальная энергия частицы, деленная на средний пробег в веществе, называется *средней ЛПЭ*. ЛПЭ является характеристикой тормозной способности среды.

Поглощение γ-лучей в веществе происходит по одному из трех механизмов. Если энергия γ-квантов составляет около 10 кэВ ($\lambda > 0{,}15$ нм), то при взаимодействии фотона с атомом наблюдается фотоэлектрический эффект. Кинетическая энергия выбитого электрона равна энергии падающего фотона за вычетом энергии, необходимой для удаления электрона из атома. Фотон при этом полностью поглощается, и, следовательно, такой процесс не изменяет энергии фотонов проходящего пучка, а уменьшает только их общее число. С увеличением энергии падающих фотонов существенную роль начинает играть эффект Комптона. Фотон сталкивается с атомным электроном и претерпевает упругое рассеяние, при этом энергия падающего кванта распределяется между электроном отдачи и фотоном рассеяния. Возникающий электрон отдачи в свою очередь вызывает ионизацию вещества.

При эффекте Комптона общее число фотонов остается неизменным, хотя они теряют энергию, что приводит к уменьшению их частоты и, кроме того, к изменению направления их движения. Эти рассеянные фотоны также могут вызывать ионизацию вещества. Вероятность комптоновского взаимодействия зависит от числа электронов, приходящихся на единицу площади поперечного сечения.

В случае поглощения γ-квантов, энергия которых больше 1,02 МэВ ($\lambda < 10^{-12}$ м), возрастает вероятность процесса образования пар. Электромагнитная энергия фотона при этом превращается в энергию возникающей электрон-позитронной пары. Как и при фотоэлектрическом эффекте, при образовании пар происходит полное исчезновение фотона.

Рентгеновские лучи отличаются от γ-квантов только меньшей частотой и соответственно меньшей энергией, поэтому об их первичном действии на вещество можно сказать то же, что и о γ-лучах небольшой энергии.

Нейтроны, проходя через вещество, сталкиваются и взаимодействуют исключительно с ядрами атомов. При этом природа ядер не изменяется, если не происходит захвата нейтрона ядром. Нейтроны могут быть захвачены ядрами (образуется изотоп), могут выбить из ядра составные частицы и таким образом привести к образованию нового элемента. Если нейтрон не захватывается ядром, он может выбить атом из молекулы. Импульс, полученный ядром выбитого атома, может быть настолько большим, что ядро выйдет из своей электронной оболочки. При небольших энергиях нейтронов скорость выбитого атома невелика, и ядро сохраняет свою электронную оболочку, хотя последняя может перейти в возбужденное состояние.

§ 5. Радиационно-химический и ионный выходы

Для количественной оценки химических процессов, происходящих под действием излучения, часто пользуются числом молекул, реагирующих при поглощении 100 эВ энергии излучения (G), или

числом электронвольт, вызывающих превращение одной молекулы вещества, т. е. величиной $100/G$. Величина G называется *радиационно-химическим выходом.*

Для характеристики процесса, протекающего под действием излучения, в радиационной химии иногда пользуются понятием ионный выход (по аналогии с квантовым выходом). *Ионный выход* — это отношение числа прореагировавших молекул к числу пар ионов, возникших при той же поглощенной дозе излучения. Это понятие может быть использовано только применительно к таким реакциям в газовой фазе, для которых можно по току насыщения определить число возникших пар ионов. Для реакций в конденсированных системах, где число образовавшихся пар ионов не может быть определено, это понятие неприменимо. Надо отметить, что понятие ионный выход не учитывает роли, которую играют атомы, радикалы и возбужденные молекулы, возникающие под действием излучения.

По значению радиационно-химического выхода реакции можно разделить на три группы. К первой группе относятся реакции с $G = 1 \div 10$. Это медленные реакции, имеющие высокий энергетический барьер и нередко эндотермические. Например, реакции разложения углеводородов при невысоких температурах, реакция азота с водородом, разложения воды и многие др. Ко второй группе реакций относятся реакции, у которых $10 < G < 20$. Это реакции образования озона в жидком кислороде, реакции разложения CO_2, NO_2. Такие реакции протекают сравнительно быстро, характеризуются сравнительно невысоким потенциальным барьером и в ряде случаев являются экзотермическими.

К третьей группе относятся реакции с $G > 20$. Они обычно являются цепными. Примером таких реакций может служить реакция алкилирования парафиновых и ароматических углеводородов олефинами и крекинг углеводородов при 400 °С. Некоторые радиационно-химические реакции (например, реакции хлорирования углеводородов, отдельные реакции полимеризации и окисления) имеют $G = 10^4 \div 10^6$.

Радиационно-химический выход является средней величиной. Согласно определению:

$$G = (n/E)\,100 \qquad (1)$$

где n — число молекул продукта реакции, образовавшихся за время t; E — поглощенная энергия излучения, эВ.

При $t \to 0$ радиационно-химический выход стремится к истинному радиационно-химическому выходу g

$$g = (dn/dE)\,100 \qquad (2)$$

При достаточно больших временах экспозиции и больших выходах конечных продуктов значения G и g могут сильно различаться.

Используя понятие средней величины, легко найти связь между этими двумя величинами. Радиационно-химический выход как

средняя величина будет равен

$$G = \frac{1}{t} \int_0^t g\, dt \qquad (3)$$

Из определения скорости химической реакции w вытекает

$$dn = wV\, dt \qquad (4)$$

где V — объем реакционного пространства.

Величину dE, если облучение проводят источником постоянной активности A, можно определить как

$$dE = \alpha AN\, dt \qquad (5)$$

где $\alpha = \delta\sigma$ (δ — геометрический фактор, обусловленный конфигурацией и взаимным расположением источника и реакционного сосуда; σ — коэффициент, характеризующий свойства среды); N — число молекул в поглощающей среде.

Подставляя (4) и (5) в (2), получим

$$g = (wV/\alpha AN)\, 100 \qquad (6)$$

Из выражения (5) видно, что

$$\alpha AN = dE/dt$$

Величина dE/dt равна *мощности дозы* P, т. е. количеству поглощенной в единицу времени энергии, поэтому выражение (6) можно еще записать в виде

$$g = (wV/P)\, 100 \qquad (7)$$

Таким образом, истинный радиационно-химический выход реакции прямо пропорционален скорости реакции.

Подставляя (6) в (3), получим

$$G = \frac{100}{\alpha At} \int_0^t \frac{wV}{N}\, dt \qquad (8)$$

Если $w = \text{const}$, что справедливо для реакций нулевого порядка и приближенно справедливо для малых степеней превращения, а также постоянен реакционный объем V, то

$$G = (wV/\alpha AtN)\, 100 \qquad (9)$$

Если продукты реакции выводятся из зоны облучения, то

$$dE = \alpha A (N - n)\, dt \qquad (10)$$

тогда

$$g = wV100/\alpha A (N - n) \qquad (11)$$

и соответственно

$$G = \frac{100}{\alpha At} \int_0^t \frac{wV}{(N - n)}\, dt \qquad (12)$$

При выводе этих формул неоднородность распределения активных продуктов в зоне облучения не учитывалась, т. е. они справедливы в приближении однородного распределения активных частиц в зоне облучения.

§ 6. Количественные характеристики радиационно-химических превращений

Изменения, происходящие в облучаемом объекте под действием различного рода излучений, зависят от поглощенной энергии.

Энергию любого вида излучения, поглощенную единицей массы вещества, называют *поглощенной дозой излучения*, или *дозой излучения*. За единицу дозы излучения в международной системе единиц СИ принимается джоуль на килограмм (Дж/кг), которой в настоящее время присвоено наименование «грей» (Гр). 1 Дж/кг = 1 Гр. Внесистемной единицей поглощенной дозы является рад (1 рад = 0,01 Дж/кг = 10^{-2} Гр). *Рад* — это единица поглощенной дозы, при которой любому веществу массой в 1 кг передается энергия ионизирующего излучения в 0,01 Дж. Производными единицами являются миллирад (мрад) и микрорад (мкрад):

$$1\ \text{мрад} = 10^{-3}\ \text{рад} = 10^{-5}\ \text{Дж/кг}$$

$$1\ \text{мкрад} = 10^{-6}\ \text{рад} = 10^{-8}\ \text{Дж/кг}$$

В результате поглощения определенного излучения происходит изменение физических и химических свойств поглощающего вещества. Поэтому поглощенную дозу можно измерить по тем эффектам, которые производит излучение. Например по ионизации, если длина свободного пробега заряженных частиц не больше облучаемого объема. Когда известен поток частиц, падающий на облучаемый объем, и их энергия, то энергия, поглощенная во всем объеме, будет равна произведению числа частиц на их энергию.

Чаще всего под действием излучения происходит ионизация вещества. Плотность ионизации вдоль пробега частиц неодинакова. Поэтому поглощенная доза в различных участках вещества будет разной. Вследствие этого удобно пользоваться средней поглощенной дозой:

$$\overline{D} = \frac{N\overline{E}t \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-6}}{100\, d\rho}\ \text{рад}$$

где N — число частиц, падающих на 1 см² поверхности облучаемого объема в 1 с; $\overline{E}$ — средняя энергия падающих частиц, МэВ; t — время облучения, с; $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ — термический эквивалент единицы МэВ (МэВ = $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ эрг); 100 — энергетический эквивалент единицы рад (1 рад = 100 эрг/г); d — длина свободного пробега ионизирующей частицы в облучаемом веществе, см; ρ — плотность вещества, г/см³.

В результате ионизации вещества под действием рентгеновских и γ-лучей возникают вторичные электроны, которые могут выйти за пределы исследуемого объема, кроме того, в исследуемый объем могут попасть вторичные электроны, образовавшиеся вне исследуемого объема под действием излучения. Следовательно, о поглощенной дозе γ-лучей по ионизации, измеренной в выбранном объеме, судить нельзя. Если взять воздушную полость внутри облучаемого тела на расстоянии от его поверхности, равном или большем пробега вторичных электронов, возникающих в пространстве, которое окружает данное тело, то ни один из электронов, возникающих

вне облучаемого тела, не попадет во взятый объем. Тогда ионизация, вызванная вторичным электроном, возникшим за пределами рассматриваемого объема под действием γ-лучей, будет компенсироваться ионизацией объекта вторичными электронами, возникшими в рассматриваемом объеме. В этом случае можно установить значение поглощенной дозы в воздушной полости внутри облучаемого объекта.

Для характеристики дозы излучения по эффекту ионизации применяется так называемая *экспозиционная доза излучения*. Экспозиционная доза фотонного излучения выражает энергию излучения, преобразованную в кинетическую энергию заряженных частиц в единице массы атмосферного воздуха. За единицу экспозиционной дозы рентгеновского и γ-излучений принимается кулон на килограмм — 1 Кл/кг — это доза, при которой сопряженная с этим излучением корпускулярная эмиссия производит в килограмме сухого атмосферного воздуха ионы, несущие заряд в 1 кулон электричества каждого знака. Внесистемной единицей экспозиционной дозы фотонного излучения (рентгеновского и γ-излучений) является рентген, равный $2{,}58\cdot10^{-4}$ Кл/кг (обозначается буквой Р).

Рентген — это единица экспозиционной дозы рентгеновского или γ-излучения, при которой сопряженная с этим излучением корпускулярная эмиссия в 0,001293 г воздуха (1 м^3 при 0 °С и давлении 101,325 кПа) производит ионы, несущие заряд в одну электростатическую единицу каждого знака (ед. СГСЭ).

Производными от единицы рентгена являются миллирентген (мР) и микрорентген (мкР): 1 Р $= 10^3$ мР $= 10^6$ мкР.

Заряд однозарядного иона соответствует заряду электрона, равному $4{,}8\cdot10^{-10}$ ед. заряда СГСЭ, поэтому 1 рентген соответствует образованию $n_i = 1/4{,}8\cdot10^{-10} = 2{,}08\cdot10^9$ пар ионов в 1 см^3 воздуха.

Энергия, затрачиваемая на образование одной пары ионов, соответствует в среднем 34 эВ, а при экспозиционной дозе в один рентген образуется $2{,}08\cdot10^9$ пар ионов, поэтому один рентген соответствует поглощению энергии, равной $E = 2{,}08\cdot10^9\cdot34 = 7{,}07\times10^{10}$ эВ/см^3 = 0,114 эрг/см^3, или в одном грамме воздуха

$$E = 0{,}114/0{,}001293 = 87{,}7 \text{ эрг/г}$$

Следовательно, при экспозиционной дозе в 1 Р поглощенная энергия в воздухе равна 87 эрг/г, а поглощенная доза равна 0,87 рад. Значения 0,114 эрг/см^3 и 87,7 эрг/г называют *энергетическими эквивалентами рентгена*.

Применение рентгена в качестве единицы дозы допускается для измерения излучения с энергией до 3 Мэв. Определение единицы экспозиционной дозы по степени ионизации воздуха, выраженное в рентгенах, удобно тем, что степень ионизации воздуха можно легко измерить и, кроме того, энергии, поглощенные в 1 см^3 живой ткани и в 1 см^3 воздуха, пропорциональны. Поглощенная энергия в воде и мышечной ткани лишь немного отличаются от поглощенной энергии в воздухе. Это объясняется тем, что средние

эффективные атомные номера воды и мышечной ткани мало отличаются от среднего эффективного атомного номера воздуха. Поглощенная доза излучения и экспозиционная доза рентгеновского и γ-излучений, отнесенные к единице времени, называются соответственно *мощностью поглощенной дозы* рентгеновского и γ-излучений $P_{погл}$ и *мощностью экспозиционной дозы* рентгеновского и γ-излучений $P_{эксп}$.

За единицу мощности поглощенной дозы излучения и мощности экспозиционной дозы применяют соответственно ватт на килограмм (Вт/кг) и ампер на кг (А/кг). Ампер на килограмм — мощность экспозиционной дозы фотонного излучения, при которой за время 1 с экспозиционная доза возрастает на 1 Кл/кг. Внесистемными единицами мощности поглощенной дозы излучения и мощности экспозиционной дозы рентгеновского и γ-излучений являются рад в секунду и рентген в секунду (рад/с, Р/с).

Радиоактивный распад атомов подчиняется уравнению мономолекулярной реакции (см. гл. I, § 4). Для характеристики скорости радиоактивного распада пользуются *периодом полураспада* $T_{1/2} = \ln 2/\lambda$ (λ — константа скорости радиоактивного распада). Величина, обратная константе скорости мономолекулярной реакции, является *средней продолжительностью жизни* τ для радиоактивных атомов $\tau = T/\ln 2 = T/0{,}693$.

Количество радиоактивных веществ в различных исследованиях принято выражать не в молях, а в единицах активности. За *единицу активности* радиоактивных изотопов принимается распад в секунду (расп./с). Одно превращение за одну секунду называется *беккерель* (Бк).

Внесистемной единицей активности радиоактивного изотопа является кюри (Ки); эта единица определяется количеством радиоактивного вещества, в котором происходит $3{,}700\cdot10^{10}$ распадов в секунду (1 кюри соответствует 0,66 мм^3 радона при 0 °С и 101,325 кПа, находящемуся в равновесии с 1 г радия). Производными единицами являются милликюри (мКи) и микрокюри (мкКи)

$$1 \text{ мКи} = 10^{-3} \text{ Ки} = 3{,}7\cdot10^7 \text{ расп./с}$$

$$1 \text{ мкКи} = 10^{-6} \text{ Ки} = 3{,}7\cdot10^4 \text{ расп./с}$$

1 Ки $= 3{,}7\cdot10^7$ Бк. Для измерения больших значений активности применяют приставку *пета*, соответствующую множителю 10^{15} (международное обозначение Р или русское П) и приставку *экса* (Е или Э), соответствующую множителю 10^{18}.

Иногда для характеристики активности источника γ-излучения пользуются еще одной величиной — грамм-эквивалентом радия (масса радиоактивного вещества, которая при одинаковых геометрических условиях создает ту же дозу, что и один грамм радия в равновесии со своими продуктами распада).

Один миллиграмм радия, находящийся в равновесии с короткоживущими продуктами распада и заключенный в платиновый фильтр толщиной 0,5 мм, имеет (по определению) активность

1 мКи. Поэтому для характеристики активности γ-излучения изотопов можно использовать миллиграмм- или грамм-эквивалент радия.

Гамма-эквивалент (γ-эквивалент) препарата равен 1 миллиграмм-эквиваленту радия, если γ-излучение препарата в тождественных условиях измерения создает такую же ионизацию, как и γ-излучение 1 мг (мкКи) радия, находящегося в равновесии с короткоживущими продуктами распада и заключенного в платиновый фильтр толщиной 0,5 мм.

Для точечных источников γ-излучения легко найти связь между активностью источника и поглощенной дозой. Источник является точечным, если доза излучения (или интенсивность излучения) в любой данной точке обратно пропорциональна расстоянию от источника и если линейные размеры источника в пятьдесят раз меньше расстояния, на котором производится измерение дозы.

Для точечного источника с активностью c мКи экспозиционная доза излучения D (в Р), создаваемая за время t (ч) на расстоянии R (см), равна

$$D = K_\gamma ct/R^2$$

где K_γ — γ-постоянная изотопа, показывающая мощность экспозиционной дозы γ-излучения в Р/ч на расстоянии 1 см от точечного источника, имеющего активность 1 мКи.

Значения γ-постоянных некоторых источников γ-лучей приведены ниже:

Вещество	Ra	^{60}Co	^{137}Cs	^{192}Ir
K_γ, Р/ч	8,4	13,5	4,2	5,47

γ-Постоянная радия была определена экспериментально для точечного источника радия в платиновом фильтре толщиной 0,5 мм, активностью 1 мКи, находящегося в равновесии со своими продуктами распада.

Из приведенных данных видно, что, например, 1 мКи ^{60}Co эквивалентно 1,6 мКи радия, или, что то же самое, γ-лучи, испускаемые ^{60}Co активностью 0,625 мКи, создают такую же экспозиционную дозу излучения, как 1 мКи радия.

Пересчет активности, выраженной в мКи (или Ки), в γ-эквивалент, выраженный в миллиграмм- (или грамм-) эквивалентах радия, может быть произведен по формуле

$$M = cK_\gamma/8,4$$

где M — γ-эквивалент препарата; c — активность, мКи (или Ки); K_γ — γ-постоянная препарата; значение 8,4 — γ-постоянная радия.

Если во взятом количестве любого радиоактивного вещества будет происходить $3,7 \cdot 10^{10}$ распадов в секунду, то общее число атомов N этого вещества будет равно $3,7 \cdot 10^{10}\tau$. Масса Q радиоактивного вещества в граммах, имеющая активность 1 Ки, равна

$$Q = \frac{NA}{N_A} = \frac{3,7 \cdot 10^{10} T_{1/2}}{0,693} \cdot \frac{A}{6,02 \cdot 10^{23}} = 8,86 \cdot 10^{-12}\ AT_{1/2}$$

где A — атомная масса данного изотопа, г.

Интенсивность излучения или дозы излучения можно определить непосредственно с помощью абсолютных способов: например, 1) ионизации в газе; 2) калориметрически; 3) по заряду, переносимому пучком заряженных частиц известной энергии.

Для абсолютных измерений ионизации применяют так называемые нормальные воздушные камеры, наперстковые ионизационные камеры (рентгенометры конденсаторного типа). При поглощении рентгеновского или γ-излучения веществами, имеющими высокую теплопроводность, в которых не происходят радиационно-химические реакции (такими веществами являются графит и все металлы), их температура повышается, т. е. калориметрическим методом можно определить поглощенную энергию в пучке рентгеновского или γ-излучения.

Общий заряд, переносимый потоком заряженных частиц в единицу времени, можно определить разными методами. Энергия частиц обычно известна или может быть определена по длине свободного пробега частиц или масс-спектрометрически. Поэтому легко найти поток и интенсивность пучка заряженных частиц. Заряженные частицы с большей скоростью теряют свою энергию в веществе. Поглощенную дозу можно измерить с помощью ионизационной камеры.

Однако абсолютные методы из-за их сложности применяют редко, особенно в серийных измерениях. Чаще применяют вторичные дозиметры, которые позволяют сравнивать измеренные значения с эталонными. Наперстковые ионизационные камеры и химические дозиметры как раз и являются вторичными дозиметрами.

Дозу излучения можно определить и с помощью химических дозиметров по химическим изменениям среды под действием излучения. Для расчета доз надо знать радиационно-химический выход G продукта реакции, применяемой для дозиметрии. Эту величину находят из сравнения показаний химических дозиметров с показаниями аналогичных по форме абсолютных дозиметров. Химические дозиметры должны удовлетворять следующим требованиям: а) радиационно-химический выход должен быть пропорционален поглощенной дозе излучения в широком интервале доз; б) химические изменения в системе (в интересующем интервале) не должны зависеть от мощности дозы; в) показания дозиметра не должны зависеть от энергии, ЛПЭ излучения и температуры.

Наиболее широко применяемым из химических дозиметров является ферросульфатный дозиметр. В этом дозиметре используется раствор сульфата железа(II) в 0,8 н. растворе серной кислоты. Под действием излучений двухвалентное железо в присутствии кислорода окисляется до трехвалентного. Раствор 0,8 н. серной кислоты был выбран потому, что это соответствовало условиям в стандартной воздушной камере. Количество образовавшегося трехвалентного железа обычно определяют спектрофотометрически по оптической плотности раствора до и после облучения.

Для химической дозиметрии может быть использована и другая система, например церийсульфатная система, основанная на

радиационно-химическом восстановлении четырехвалентного церия до трехвалентного, раствор натриевой соли муравьиной кислоты, раствор бензоата кальция и др.

В качестве дозиметров можно использовать стекла. Стеклянные дозиметры основаны на изменении окраски стекла в зависимости от поглощенной дозы. В некоторых стеклах под действием излучений высоких энергий образуются центры флуоресценции, высвечивание которых наблюдается при последующем облучении светом с определенной длиной волны.

Для целей дозиметрии могут быть использованы и некоторые краски (метиленовый голубой), выцветающие под действием излучений или меняющие цвет в зависимости от поглощенной дозы.

Трехмерное распределение дозы излучения в облучаемом пространстве можно найти, используя в качестве химических дозиметров гели желатины или агара, содержащие 0,002 % метиленовой сини.

§ 7. Вторичные процессы

Возникающие под действием излучений в результате первичных процессов ионизации и диссоциации активные частицы: ионы, атомы и радикалы, а также фотоны с меньшей энергией, фото- и комптон-электроны вступают во вторичные процессы. Ввиду многообразия элементарных процессов и возможности различной последовательности их, механизм радиационно-химических реакций очень сложен и выяснен лишь для немногих реакций.

Рассмотрим кратко возможные элементарные процессы. Если действие излучения начинается с ионизации молекулы, а масс-спектрометрические исследования показывают, что наиболее вероятны процессы однократной ионизации исходной молекулы

$$A \rightsquigarrow A^+ + e^-$$

зигзагообразная стрелка указывает на поглощение определенной радиации, то далее возможен процесс нейтрализации с образованием возбужденной молекулы A^*

$$A^+ + e^- = A^*$$

Наряду с этим процессом вырванный при ионизации электрон может быть захвачен другой молекулой M (M может быть такой же молекулой, как A, либо отличной от нее)

$$M + e^- \longrightarrow M^-$$

Возможны и реакции

$$A + e^- \longrightarrow B^+ + C^- + e^-$$

Если ион A^+, образованный в исходной реакции, приобретает затем более устойчивую конфигурацию, то нейтрализация может осуществляться путем взаимодействия с ионом противоположного знака M^-: $A^+ + M^- \to A^* + M$. Молекула A^* может распадаться

на свободные радикалы или атомы R и X, либо на более мелкие стабильные молекулы B и C:

$$A^* \begin{cases} \longrightarrow R + X \\ \longrightarrow B + C \end{cases}$$

В жидкой фазе более вероятным является второй процесс перестройки возбужденной молекулы.

Положительный ион может отрывать электрон от нейтральной молекулы (перенос заряда)

$$A^+ + B \longrightarrow A + B^+$$

Потенциал ионизации нейтральной молекулы должен быть равен или меньше потенциала ионизации возникшей из иона новой молекулы. Возможны ионно-молекулярные реакции типа

$$A^+ + B \longrightarrow C^+ + D$$

Ион A^+ может непосредственно расщепляться двумя способами

$$A^+ \begin{cases} \longrightarrow R + R^+ \\ \longrightarrow B^+ + C \end{cases}$$

здесь одна из двух возможных реакций приводит к образованию свободного радикала и иона радикала, а другая — молекулы и молекулярного иона. По-видимому, первая реакция требует большей затраты энергии.

Как видно, под действием радиации возможны самые разнообразные процессы. Это особенно относится к облучению органических молекул.

Поведение образующихся радикалов и возбужденных молекул подробно рассмотрены в гл. VI—VII и X. В частности, возникающие свободные радикалы и атомы могут быть инициаторами цепных процессов. Так, в случае полимеризации возможны следующие процессы:

$$R + A \longrightarrow RA\cdot$$
$$RA\cdot + A \longrightarrow RA_2\cdot$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$RA_n\cdot + A \longrightarrow RA\cdot_{n+1}$$

Таким образом, можно, действуя излучением, вызывать полимеризацию акрилонитрила в воде.

Под действием γ-лучей во многих полимерах, в частности, в полиэтилене, увеличивается число поперечных связей, что повышает механическую прочность полимера и делает его более устойчивым к действию растворителей и высоких температур. Образование поперечных связей — это вторичный процесс, который происходит вследствие отщепления боковых цепей и приводит к образованию свободных радикалов. Они образуют постоянные связи с соседними молекулами.

Облучение полимеров может создавать вдоль полимерной цепи свободные радикалы. Если облученный полимер поместить в среду с мономером иной химической природы, то происходит процесс химического присоединения последнего к полимеру. Этот процесс называется *радиационной прививкой*

Во многих случаях результатом облучения является разрыв главных связей, что приводит к уменьшению средней молекулярной массы (деструкция полимеров). Такое явление наблюдается для полиизобутилена. Опыт показывает, что ароматические соединения более устойчивы к действию излучений по сравнению с алифатическими.

Образование ионов обусловливает возможность ионно-молекулярных взаимодействий, протекающих, как правило, с энергиями активации, близкими к нулю. Примеры реакций, для которых большое значение имеет первичная ионизация, являются реакции $CO_2 + H_2$, $N_2 + O_2$, $N_2 + H_2$, $H_2 + Br_2$, разложение HBr и др. Примерами реакций, в которых главную роль играют первично возбужденные молекулы, являются синтез озона, окисление углерода, окисление CO, разложение N_2O, NO, NO_2. Реакция разложения аммиака является реакцией промежуточного типа, для нее первичные процессы ионизации и процессы возбуждения играют примерно одинаковую роль. В реакциях разложения CO и CO_2 и *паров H_2O значительную роль играют реакции рекомбинации атомов* и радикалов. Радиационно-химические реакции, в которых главную роль играют свободные радикалы, протекают как цепные и характеризуются высокими энергетическими выходами: $10^2 \div 10^6$ молекул на 100 эВ поглощенной энергии. Примерами таких реакций являются реакции окисления и хлорирования углеводородов.

Интересные результаты получены при хлорировании углеводородов. Хлорирование бензола под действием γ-лучей идет так же, как УФ-света. В толуоле под действием УФ-света хлорируется метильная группа, а при γ-облучении хлорируется бензольное кольцо. Таким образом, наблюдается избирательность действия разного рода излучений на углеводороды. Надо заметить, что γ-облучение вещества, в отличие от фотохимических реакций, не требует проведения процесса в стеклянной или кварцевой аппаратуре.

§ 8. Поведение веществ в разных агрегатных состояниях под действием излучений

Радиационно-химические реакции, происходящие в конденсированной фазе, характеризуются рядом особенностей по сравнению с реакциями в газовой фазе.

Возрастание плотности вещества при переходе от газовой фазы к жидкой увеличивает удельную ионизацию, но одновременно облегчает возможность дезактивации и сокращает длительность пребывания в возбужденном состоянии. Процессы рекомбинации

ов и радикалов облегчаются близостью молекул жидкости, игщих роль третьей частицы. Кроме того, возможна непосреденная рекомбинация тех частей молекулы, которые образуются едствие прямой диссоциации.

Такое явление наблюдается и в газах для молекул с большой лекулярной массой. Причем вероятность рекомбинации радикав, возбужденных молекул и ионов возрастает с увеличением лекулярной массы соединений. Чем больше молекула газа, тем льше степеней свободы, тем большее время молекула может ходиться в состоянии с большим запасом энергии за счет раседеления этой энергии по степеням свободы. Кроме того, чем льше молекула, тем меньше различие между атомной конфигуцией иона и атомной конфигурацией незаряженной молекулы и м более вероятным будет процесс нейтрализации иона без поедующего распада. Ниже приведены данные по облучению элеконами с энергией 170 кэВ различных алканов нормального роения:

леводород	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	$C_{10}H_{22}$	Тетрадекан
ъем газа (в см³), выделяегося в течение 30 мин . .	57,6	51,4	48,3	41,6	34,9

Как видно, повышение молекулярной массы углеводорода придит к уменьшению количества образующегося газа.

У растворов в полярных жидкостях эффект сольватации изменет стабильность образовавшихся ионов и вероятность их преащения в радикалы. Причину различия между радиационно-хиической активностью данного вещества в жидком и газообразном стояниях следует искать не в различии первичных физических роцессов в этих двух состояниях, а в изменении вероятности тех оричных процессов, которые протекают вслед за первичными ктами возбуждения и ионизации.

Все типы излучения производят ионизацию и возбуждение в вердых телах и ведут к возникновению различных дефектов. Тяелые частицы (нейтроны, протоны, дейтроны и α-частицы) могут ыбивать атомы из их нормальных положений. Может происхоить также смещение атомов в металлах, приводящее к повышеию электрического сопротивления и увеличению твердости меалла. В полупроводниках излучения могут существенно менять *исло проводящих электронов*, что сказывается на значении электрического сопротивления. Действие излучений на диэлектрики риводит к появлению электронов в зоне проводимости. Электрическое поле электрона вызывает диэлектрическую поляризацию кристалла. Часть ее, обусловленная возмущением атомных электронов, практически безынерционна и мгновенно следует за движением электрона. Поляризация, связанная с ориентацией существующих или индуцированных диполей т. е. с перемещением дер, происходит со скоростями много меньшими, чем скорость движения электронов. Такая поляризация является ловушкой для электронов. Локальная поляризация диэлектрика удерживает

электрон в локализованном состоянии, а он в свою очередь «поддерживает» поляризацию кристалла. Такое согласованное состояние электрона называется *«поляроном»*.

В полупроводниках и диэлектриках под действием излучения могут возникать элементарные электрически нейтральные возбуждения, связанные с образованием пары электрона и дырки, так называемые *экситоны*. Экситон в молекулярных кристаллах — это переходящее от молекулы к молекуле и таким образом перемещающееся по кристаллу возбужденное состояние молекулы. В таком экситоне электрон и дырка сильно связаны друг с другом и расположены на одном узле кристаллической решетки. Возможно и существование экситона с расстоянием между электронами и дыркой, большим, чем постоянная кристаллической решетки.

В ионных кристаллах под действием излучения электрон может быть оторван от аниона с образованием свободного радикала. Облучение ионных кристаллов часто сопровождается возникновением окраски. Хлорид лития приобретает желтый цвет, хлорид цезия и калия — голубой. Дефекты, определяющие цвет кристаллов в видимой области, называются *F*-центрами. Окраска кристаллов, возникшая под действием излучения, исчезает после прогревания (отжиг) или освещения.

Радиационные дефекты изменяют физические свойства кристаллов: ионную проводимость, плотность, твердость, оптические свойства. Радиационные дефекты, образующиеся в твердых телах при невысоких температурах, представляют большой интерес, если они являются достаточно устойчивыми. Наличие устойчивых дефектов после облучения изменяет активность твердых катализаторов.

§ 9. Сольватированный электрон

Для объяснения механизмов окислительно-восстановительных реакций в жидкой фазе, связанных с переносом электрона (см. гл. VI, § 13), и многих радиационно-химических реакций, особенно в водных растворах, широко используют предположение о существовании активной частицы — сольватированного электрона. Он отличается по свойствам от свободного электрона.

Впервые предположение об образовании сольватированного электрона было высказано в 1908 г. К. Краусом. Он предсказал (позже это было подтверждено), что при растворении щелочных металлов (M) в аммиаке образуется катион металла и сольватированный электрон:

$$M + xNH_3 \longrightarrow M^+ + e^-(NH_3)x$$

Аналогичные процессы протекают в аминах и некоторых эфирах.

Образование сольватированного электрона можно объяснить следующим образом. Свободный электрон, возникший в среде, поляризует ее и тем самым превращает ее в свою ловушку. Из-за высоких масс ядер по сравнению с массой электрона возникающая система является инерционной. Поле электрона поддерживает по-

ризацию среды в стационарном состоянии. Вследствие этого разуется довольно устойчивая система, состоящая из электрона, руженного поляризованными молекулами среды. Кроме того, льватированный электрон может образоваться за счет захвата ектрона полостями, которые расположены между молекулами створителя.

В средах с малой диэлектрической проницаемостью электроатическое взаимодействие электронов с положительными ионами льнее, чем взаимодействие с неполярными молекулами. Элеконы быстро рекомбинируют с положительными ионами, поэтому льватация и стабилизация электронов в неполярных средах неачительна. В полярных жидкостях, характеризующихся высокой электрической проницаемостью, кулоновское поле положительх ионов ослаблено средой, а взаимодействие электрона с дильными молекулами растворителя достаточно велико. Дипольные лекулы ориентируются вокруг электрона и образуют сольвативанный электрон. Сольватированный электрон обычно образуется вторичного электрона, обладающего значительно меньшей ергией, чем первичный. Для этого вторичный электрон должен петь продвинуться достаточно далеко от материнского иона, обы электростатическое взаимодействие с ним стало мало. Если створителем является вода, образуется гидратированный элекон. Энергетический выход сольватированных электронов в воде, миаке и спиртах достигает 2—3. Расчеты показывают, что элекон сольватируется группой в 4 ÷ 8 молекул растворителя.

Гидратированный электрон обнаруживается по характерной соте полосы поглощения с пологим максимумом при 700 нм. По менению во времени интенсивности поглощения света после прождения через среду потока ионизирующего излучения можно пределить константы скоростей реакций сольватированных элеконов с разнообразными веществами в растворах. Значения конант скоростей лежат в пределах $10^6 - 10^{11}$ л/(моль·с). Коэффициент диффузии сольватированного электрона имеет порядок 0^{-5} см²/с; эффективный радиус равен ~0,3 нм.

Гидратированный электрон является самым сильным восстановителем и самым простым нуклеофильным реагентом.

В физике твердого тела состояние электрона, связанного с оляризованными молекулами, входящими в кристаллическую решетку, как было сказано в предыдущем параграфе, называется оляроном.

10. Радиолиз воды

Интересными реакциями, происходящими под действием излучений, являются радиолиз воды и водных растворов многих веществ. При действии излучений на воду происходят следующие суммарые реакции:

$$2H_2O \longrightarrow H_2O_2 + H_2$$

$$H_2O_2 \longrightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

Выход пероксида водорода бывает значительным только в том случае, если вода содержит растворенный кислород. В отсутствие кислорода указанные реакции под действием γ-лучей протекают с очень небольшим выходом. Можно считать, что вода, не содержащая растворенного кислорода, практически не разлагается под действием рентгеновских, γ- и β-излучений. Под действием α-лучей выход пероксида водорода одинаков как в присутствии кислорода, так и без него.

Первичное химическое действие инициирующего излучения приводит к образованию H и •OH по схеме

$$H_2O^* \rightsquigarrow H_2O^+ + e^-$$
$$H_2O^+ + aq \rightsquigarrow H^+aq + \bullet OH$$
$$e^- + H_2O + aq \longrightarrow OH^-aq + H$$
$$H^+aq + OH^-aq \longrightarrow H_2O + aq$$
$$\overline{H_2O \rightsquigarrow \bullet OH + H}$$

Пространственное распределение этих радикалов сразу после их образования зависит от вида инициирующих излучений. При прохождении α-частиц, протонов малой энергии и электронов малой энергии радикалы образуются вдоль треков этих частиц и в *больших количествах. Эти радикалы реагируют* друг с другом, что приводит к образованию водорода, пероксида водорода и воды:

$$H + H \longrightarrow H_2$$
$$\bullet OH + \bullet OH \longrightarrow H_2O_2$$
$$H + \bullet OH \longrightarrow H_2O$$

Таким образом, можно считать, что под действием излучений протекают две реакции

$$2H_2O \rightsquigarrow H_2O_2 + H_2$$
$$H_2O \rightsquigarrow H + \bullet OH$$

Аналогичные реакции протекают в воде и под действием α-лучей, но в очень небольшой степени, если вода не содержит растворенного кислорода. Возникшие по последней реакции радикалы способны реагировать с растворенными веществами.

В чистой воде под действием излучений возможны также реакции

$$H + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + \bullet OH$$
$$\bullet OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H$$

Эти реакции можно рассматривать как обратные цепные реакции, приводящие к уничтожению продуктов разложения воды. Для пероксида водорода возможна еще одна реакция, тормозящая его разложение:

$$H_2O_2 + \bullet OH \longrightarrow H_2O + HO_2\bullet$$
$$HO_2\bullet + H \longrightarrow H_2O_2$$

Добавление в воду многих веществ может тормозить обратные реакции, так как вызывает рекомбинацию радикалов. Растворенные вещества либо окисляются, либо восстанавливаются, реагируя с радикалами гидроксила, атомами водорода и молекулами пероксида водорода. Например, в присутствии ионов брома могут происходить следующие реакции:

$$Br^- + \bullet OH \longrightarrow Br + OH^-$$
$$Br + H \longrightarrow Br^- + H^+$$

Присутствие в растворе кислорода O_2 приводит к образованию свободных радикалов $HO_2\bullet$ по реакции:

$$H + O_2 \longrightarrow HO_2\bullet$$

Эти радикалы, с одной стороны, реагируют с пероксидом водорода и гидроксилом, причем образуется кислород по реакциям

$$H_2O_2 + HO_2\bullet \longrightarrow H_2O + \bullet OH + O_2$$
$$\bullet OH + HO_2\bullet \longrightarrow H_2O + O_2$$

В то же время участие радикалов $HO_2\bullet$ в реакциях может приводить к образованию пероксида водорода следующим путем:

$$HO_2\bullet + HO_2\bullet \longrightarrow H_2O_2 + O_2$$
$$H + HO_2\bullet \longrightarrow H_2O_2$$

Эти реакции и способствуют образованию пероксида водорода под действием γ-излучений в воде, содержащей растворенный кислород.

Детальный механизм радиолиза жидкой воды полностью не выяснен. Однако для того чтобы представить всю сложность возможных процессов, происходящих под действием излучений высоких энергий, мы схематически рассмотрим возможные элементарные реакции, происходящие при радиолизе воды.

Первичный процесс ионизации воды приводит к появлению вторичных электронов, в зависимости от скорости которых при столкновениях с молекулами воды могут протекать процессы ионизации молекул воды с образованием H_2O^+ либо диссоциативная ионизация, либо возбуждение молекул. Потеряв скорость, электроны могут рекомбинировать с ионом H_2O^+, тогда происходит диссоциация с образованием двух радикалов

$$H_2O^+ = e^- \longrightarrow H + \bullet OH$$

или диссоциируют

$$H_2O^+ \longrightarrow H^+ + \bullet OH$$

Электроны могут вступать в реакции

$$e^- + H_3O^+ \longrightarrow H_2O + H$$
$$e^- + H_2O \longrightarrow OH^- + H$$
$$e^- + H^+ \longrightarrow H$$
$$e^- + OH^- \longrightarrow \bullet OH$$

или гидратироваться

$$e^- + nH_2O \longrightarrow e^-_{aq}$$

Время жизни гидратированного электрона $\sim 10^{-5}$ с. Гидратированный электрон может вступать в следующие реакции:

$$e^-_{aq} + \cdot OH \longrightarrow OH^-$$

$$e^-_{aq} + H^+ \longrightarrow H$$

$$e^-_{aq} + O_2 \longrightarrow O_2^-$$

$$e^-_{aq} + H_2O_2 \longrightarrow \cdot OH + OH^-$$

Возникающие в ходе процесса свободные атомы и радикалы могут рекомбинировать по реакциям

$$\cdot OH + \cdot OH \longrightarrow H_2O_2$$

$$H + H \longrightarrow H_2$$

$$H + \cdot OH \longrightarrow H_2O$$

$$HO_2 \cdot + HO_2 \cdot \longrightarrow H_2O_2 + O_2$$

Кроме того, атомы и радикалы могут участвовать в реакциях:

$$H + H_2O_2 \longrightarrow H_2 + HO_2 \cdot$$

$$\cdot OH + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO_2 \cdot$$

$$H_2O \cdot \rightleftarrows H^+ + O_2^-$$

В ходе реакции могут образоваться триплетные молекулы воды, которые вступают в реакцию

$$H_2O^* + H_2O \longrightarrow H_2 + H_2O_2$$

При радиолизе воды возможен процесс

$$H_2O \longrightarrow H + OH^+ + e^-$$

а пероксид водорода может претерпевать электролитическую диссоциацию

$$H_2O_2 \rightleftarrows HO_2^- + H^+$$

Главными процессами, определяющими выход конечных молекулярных продуктов радиолиза воды, являются реакции рекомбинации радикалов в шпурах. Так, радиационно-химический выход для разложения жидкой воды равен ~ 4. Он оказывается приблизительно в три раза ниже, чем в газовой фазе, за счет реакции рекомбинации $H + \cdot OH$ протекающей в шпурах вследствие эффекта клетки.

§ 11. Радиолиз водных растворов

Как уже сказано, образованием радикалов H, $\cdot$OH и $HO_2^{\cdot}$ можно объяснить окислительно-восстановительные реакции, происходящие в водных растворах многих веществ под действием излучений. Например, при облучении кислых растворов сульфата

ухвалентного железа в отсутствие кислорода воздуха осуществляется реакция

$$Fe^{2+} + \cdot OH \longrightarrow Fe^{3+} + OH^-$$

насыщенном воздухом растворе образуются радикалы $HO_2^{\cdot}$, торые реагируют с ионами двухвалентного железа по реакции

$$Fe^{2+} + HO_2 \cdot \longrightarrow HO_2^- + Fe^{3+}$$

роме того, окислителем может быть и образующийся пероксид дорода.

Бихромат калия в кислой среде восстанавливается под действием рентгеновских и γ-лучей. Растворы KIO_3 восстанавливатся под действием α- и рентгеновских лучей.

Облучение водных растворов бензола в отсутствие кислорода риводит к образованию фенола и дифенила по следующей схеме:

$$C_6H_6 + \cdot OH \longrightarrow \cdot C_6H_5 + H_2O$$

$$\cdot C_6H_5 + \cdot OH \longrightarrow C_6H_5OH$$

$$\cdot C_6H_5 + \cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5C_6H_5$$

В присутствии растворенного в воде кислорода выход фенола озрастает в несколько раз. Это объясняется тем, что кислород, бразуя в воде радикалы $HO_2^{\cdot}$, удаляет из реагирующей смеси томы H и замедляет тем самым рекомбинацию атомного водорода со свободным гидроксилом и с фенильными радикалами, приодящую к образованию воды и бензола. Кроме того, радикал HO заимодействуя со свободным фенилом, образует гидропероксид енола, который, разлагаясь, превращается в фенол.

Обнаружено очень интересное явление, когда одно растворенюе вещество защищает от разложения под действием излучений ругое. Так, при действии рентгеновских лучей на водные растворы ацетона происходит разложение последнего, но добавка муравьиной кислоты в количестве, не меньшем одной десятой от оличества ацетона, практически полностью защищает ацетон от азложения рентгеновскими лучами. Это явление особенно важно биохимических системах.

12. Кинетика радиолиза растворов

Кинетика радиационно-химических реакций, если учитывать неоднородность концентраций возникающих активных частиц, распределяющихся по трекам и шпурам, очень сложна. В кинетических асчетах необходимо учитывать процессы диффузии активных частиц из областей с большей концентрацией в области с меньшей. Строгое рассмотрение кинетики радиационно-химических процессов возможно, но оно приводит к системам нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных, решение которых рудно даже с использованием ЭВМ. Обычно такие уравнения

решают, делая ряд упрощающих предположений, т. е. получают приближенные решения.

Кинетика реакций в разбавленных водных растворах часто может быть описана простым уравнением

$$\partial n/\partial t = k_1P - k_2nc - (k_3 + k_4)\, n^2 \qquad (13)$$

где $\partial n/\partial t$ — изменение концентрации радикалов со временем; P — мощность дозы, т. е. поглощенная энергия излучения, отнесенная к единице времени; c — концентрация растворенного вещества; k_1 — число радикалов, образовавшихся на единицу дозы (за исключением тех радикалов, которые не могут выйти из области пространства, в которой они образовались; последние не встречают молекул растворенного вещества и, следовательно, не участвуют в реакциях его превращения под влиянием излучения); k_2 — константа скорости реакции гибели радикалов путем взаимодействия с растворенным веществом; k_3 — константа скорости рекомбинации радикалов путем соударения с молекулами жидкости; k_4 — константа скорости реакции взаимодействия радикалов.

В то время как концентрация c одинакова во всем объеме системы, число радикалов в 1 см³ никогда не бывает одинаковым из-за потери энергии, ионизирующей частицы вдоль трека. Характер и степень неоднородности должны учитываться при рассмотрении уравнения (13). По этой причине результаты расчетов по нему дают только качественную характеристику процесса.

Скорость химической реакции характеризуется скоростью исчезновения растворенного вещества:

$$-\partial c/\partial t = k_2wnc \qquad (14)$$

где w — вероятность того, что при исчезновении радикала в результате взаимодействия с растворенной молекулой последняя изменяется химически.

Концентрацию радикалов, входящую в формулу (14), можно найти для стационарного состояния, когда

$$\partial n/\partial t = 0 \qquad (15)$$

или

$$k_1P - k_2nc - (k_3 + k_4)\, n^2 = 0 \qquad (16)$$

Если

$$k_2c \gg (k_3 + k_4)\, n \qquad (17)$$

то последним членом в выражении (16) можно пренебречь и, следовательно:

$$k_1P = k_2nc \qquad (18)$$

Откуда легко найти n. Подставляя его в выражение (14), находим

$$-\partial c/\partial t = k_1wP \qquad (19)$$

т. е. в этом случае скорость изменения концентрации растворенного вещества не зависит от его концентрации. Дифференциальный ионный выход, определенный как частное от деления скорости реакции на скорость образования пар ионов в данный момент при этом не зависит ни от концентрации растворенного вещества, ни от мощности дозы. Если же

$$k_2c \ll (k_3 + k_4)\, n \qquad (20)$$

то в выражении (16) можно пренебречь вторым слагаемым, тогда

$$k_1P = (k_3 + k_4)\, n^2 \qquad (21)$$

откуда

$$n = \left(\frac{k_1P}{k_3 + k_4}\right)^{1/2} \qquad (22)$$

Подставляя (22) в (14), получаем

$$-\frac{\partial c}{\partial t} = k_2wc\left(\frac{k_1P}{k_3 + k_4}\right)^{1/2} \qquad (23)$$

т. е. скорость изменения концентрации растворенного вещества прямо пропорциональна его концентрации и квадратному корню из мощности дозы.

Образующиеся радикалы могут реагировать не только с исходными веществами, но и с продуктами реакции. В этом случае кинетическое уравнение (13) надо записать в виде

$$\partial n/\partial t = k_1P - k_2nc_1 - k_2'nc_2 - (k_3 + k_4)\, n^2 \qquad (24)$$

где c_1 и c_2 — концентрация исходного и образующегося вещества соответственно

Если $k_2 \approx k_2'$, то выражение (24) можно записать

$$\partial n/\partial t = k_1P - k_2nc_0 - (k_3 + k_4)\, n^2 \qquad (25)$$

где $c_0 = c_1 + c_2$.

Для случая, когда выполняется соотношение (17)

$$k_1P = k_2nc_0 \qquad (26)$$

Отсюда находим

$$n = kP/k_2c_0 \qquad (27)$$

Подставляя (27) в (14), получаем

$$-\partial c/\partial t = k_1wPc/c_0 \qquad (28)$$

Интегрируя это выражение, находим

$$c = c_0 \exp(-k_1Pwt/c_0) \qquad (29)$$

т. е. концентрация растворенного вещества экспоненциально уменьшается с увеличением поглощенной дозы. Такая зависимость наблюдается для реакции окисления гемоглобина в метгемоглобин под действием рентгеновских лучей.

§ 13. Химические реакции атомов, получающихся при ядерных превращениях

Возникающее в результате поглощения ядром нейтронов, протонов, дейтронов или α-частиц новое ядро оказывается в возбужденном состоянии. Переходя в невозбужденное состояние, оно, в зависимости от природы поглощенной частицы и природы ядра атома, излучает γ-фотон, электрон, протон или α-частицу.

В результате поглощения ядром какой-нибудь частицы или фотонов из соединения вследствие импульса отдачи освобождается атом. Такое явление наблюдается в том случае, если в молекулу входят радиоактивные атомы. Поскольку возникающие таким образом атомы обладают большой кинетической энергией и энергией возбуждения, они очень реакционноспособны. Эти атомы при столкновениях вызывают ионизацию других атомов, диссоциацию молекул с образованием свободных радикалов и атомов и, когда их энергия в результате столкновений становится меньше энергии диссоциации молекул, сами вступают в химические реакции. Впервые такие атомы, возникающие в результате захвата ядром нейтронов, в 1934 г. наблюдали Сциллард и Чалмерс. Они предложили процесс диссоциации молекул под влиянием подобных атомов использовать для отделения получающегося радиоактивного изотопа от исходного. Этот метод оказался применимым к целому ряду элементов.

Так, если подвергать этилбромид C_2H_5Br облучению нейтронами, то в результате захвата нейтрона ядром брома освобождаются γ-фотоны. После испускания γ-фотонов бром освобождается из химического соединения. Таким образом, при облучении этилбромида образуется некоторое количество свободного радиоактивного брома. Если к этилбромиду до облучения добавить небольшое количество брома, то встряхиванием с водой, содержащей восстановитель, удается извлечь HBr. Ионы брома из водного раствора можно осадить нитратом серебра. Оказывается, что в полученном осадке сосредоточивается около 68 % радиоактивного брома из облученного этилбромида. Этот процесс показал, что образующийся захватом нейтрона радиоактивный атом, испуская γ-квант, получает энергию отдачи, достаточную для того, чтобы порвать связь и покинуть молекулу, в состав которой он входил ранее.

Если предположить, что энергия ядерной реакции реализуется в одном фотоне $E_\gamma = h\nu$, то легко рассчитать импульс отдачи

$$P = Mv = h\nu/c = E_\gamma/c$$

где M — масса ядра, испытывающего отдачу; v — его скорость; ν — частота, соответствующая γ-кванту; E_γ — энергия этого кванта; c — скорость света.

Энергия отдачи равна

$$\frac{1}{2}Mv^2 = \frac{P^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \qquad (30)$$

В настоящее время известно, что возбужденное ядро обычно испускает не один γ-фотон, а несколько. Но с помощью простой схемы испускания одного фотона легко представить себе возможность разрыва химической связи и освобождения атома. Если E_γ изменяется от 1 до 10 МэВ, то энергия отдачи для $M = 100$ изменяется от 5 до 500 эВ. Прочность ковалентной связи составляет около 3 эВ. Таким образом, энергии отдачи достаточно для разрыва хотя бы одной связи.

Однако обычно, как уже сказано, энергия ядерной реакции реализуется в каскаде γ-фотонов. Теория этого процесса пока не разработана, и причины разрыва связи в молекуле не совсем ясны, поскольку упрощенные расчеты значения энергии отдачи при каскадном испускании γ-квантов показывают, что она недостаточна для разрыва связи.

Как показывает опыт, связь разрывается только в том случае, когда масса остальной части молекулы достаточно велика. Энергия отдачи распределяется между колебательным, вращательным и поступательным видами движения молекулы. Главную роль в процессе диссоциации играют колебательная и вращательная энергии. Если E_A — энергия возбуждения (сумма колебательной и вращательной компонент), а $E_п$ — энергия, перешедшая в поступательное движение при отдаче, то

$$E_{отдачи} = E_A + E_п \qquad (31)$$

но

$$E_п = \frac{P^2}{2(M + M_1)} = \frac{E_\gamma^2}{2(M + M_1)c^2} \qquad (32)$$

где M — масса атома отдачи; M_1 — масса молекулярного остатка.

Энергия отдачи определяется выражением (30), поэтому можно записать

$$E_A = E_{отдачи} - E_п = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} - \frac{E_\gamma^2}{2(M + M_1)c^2} = \frac{\left(E_\gamma^2/2Mc^2\right)M_1}{M + M_1} = \frac{E_{отдачи}M_1}{M + M_1} \qquad (33)$$

Все эти простые зависимости справедливы только для двухатомных молекул и их нельзя распространять на многоатомные. Из выражения (33) вытекает, что если $M_1 \gg M$, то $E_A \approx E_{отдачи}$, т. е. если захватывающий атом связан со значительно более тяжелым атомом, то вся энергия отдачи тратится на разрыв связи. Если же $M_1 \ll M$ (например, молекулы галогеноводородов), значение E_A оказывается меньше энергии связи. Например, для молекул HCl, HBr, HI значения E_A равны соответственно 14,5; 2,2; 0,8 эВ, а энергии связей этих молекул равны 9,4; 3,7 и 3,0 эВ.

Возникающие в результате отдачи свободные атомы могут реагировать с молекулами среды. Например, при облучении нейтронами иода, растворенного в пентане, образуется около 30 % радиоактивного иода в виде иодистого амила. При облучении органических галогенсодержащих соединений возникающий свободный радиоактивный галоген можно извлечь экстракцией несмешивающимся растворителем. Количество экстрагированного галогена оказывается меньше теоретически возможного при разрыве связей, это объясняется тем, что происходят химические реакции, приводящие к связыванию атомов радиоактивного галогена. Опыт

показывает, что часть радиоактивного галогена связана молекулами исходного вещества, а часть идет на образование молекул, содержащих на один атом галогена больше.

Возникшие в результате отдачи свободные радиоактивные атомы могут обладать значительной энергией. Эту энергию «горячие» атомы теряют при столкновениях с окружающими молекулами, передавая при этом часть энергии и вызывая распад молекул с образованием свободных радикалов и атомов.

Радиоактивные атомы могут вступать в химические реакции и сами. Так, атомы галогенов могут, как уже сказано, вступать в реакцию с материнской молекулой. Например, могут происходить реакции типа

$$C_2H_5X + X^* \longrightarrow C_2H_5X^* + X$$
$$C_2H_5X + X^* \longrightarrow CH_3X^* + \cdot CH_2X$$
$$C_2H_5X + X^* \longrightarrow \cdot C_2H_5 + XX^*$$
$$C_2H_5X + X^* \longrightarrow \cdot C_2H_4X + HX^*$$

Возникшие при этом радикалы, молекулы галогенов и галогеноводородов могут вступать в дальнейшие реакции, например

$$XX^* + \cdot C_2H_5 \longrightarrow C_2H_5X + X^*$$
$$\cdot C_2H_4X + HX^* \longrightarrow C_2H_5X + X^*$$

В случае ядерных реакций, протекающих с изменением заряда атома, возникающие новые радиоактивные атомы вступают в реакцию с молекулами среды, образуя определенные химические соединения. При использовании в качестве мишени тетрахлорида углерода нейтрон захватывается атомом хлора, из ядра хлора выбрасывается протон и образуется изотоп серы ^{35}S. Часть возникшей серы (около 30 %) извлекается в виде элементной серы, а часть оказывается связанной в виде молекул $CSCl_2$, $CSCl_4$, SCl_4, SCl_2.

При растворении в воде облученного нейтронами хлорида калия вся радиоактивная сера была получена в виде сульфата: радиоактивная сера окисляется кислородом, имеющимся в кристаллической решетке хлорида калия. Если путем прокаливания удалить кислород из кристаллов KCl, то основное количество серы получается в виде сульфида, который при растворении в воде окисляется до сульфата.

Атомы, подвергающиеся β-распаду, также вступают в химические реакции с молекулами среды. Например, радиоактивный селен ^{83}Se, входящий в азотнокислый раствор селенита или селената, в результате β-распада образует атомы ^{83}Br. Возникающий бром частично находится в виде атомного брома, а частично в форме бромат-иона BrO_3^- (около 30 %).

Рассмотренные процессы наряду с радиационно-химическими протекают в ядерных реакторах при облучении веществ, способных к захвату нейтронов.

ГЛАВА XII

ПЛАЗМОХИМИЯ

А. И. Максимов

§ 1. Основные понятия

В последние годы в самостоятельную дисциплину выделился раздел физической химии, посвященный изучению химических реакций, протекающих в условиях частично ионизованного газа. Он получил название *плазмохимии*. Частично ионизованный газ, являющийся объектом изучения плазмохимии, известен в физике под названием *низкотемпературная плазма*. Последняя образуется чаще всего в результате прохождения электрического тока через газ (*газоразрядная плазма*). Химическое действие электрического разряда в газах известно уже более ста лет, однако систематические широкие исследования начались только в конце пятидесятых — начале шестидесятых годов после значительных успехов физики плазмы.

Газоразрядная плазма характеризуется наличием высоких концентраций химически активных частиц, к которым следует отнести заряженные частицы (электроны, положительные и отрицательные ионы), свободные атомы и радикалы, возбужденные молекулы, а также фотоны. Этот факт и определяет химическое действие плазмы, но наиболее существенным ее свойством является отсутствие в ней термодинамического равновесия. Это порождает неприменимость к плазмохимическим системам основных положений классической (аррениусовой) химической кинетики и требует разработки аппарата неравновесной химической кинетики, в которой классическая равновесная кинетика является частным случаем.

Основные положения такой неравновесной кинетики и будут рассмотрены ниже.

§ 2. Особенности плазмохимических реакций

Любые химические превращения происходят в результате соударений взаимодействующих частиц. Закономерности соударений реагирующих частиц, а также поля, в области действия которых эти частицы находятся, определяют динамику химических реакций.

Динамика соударений в классической химической кинетике характеризуется следующими условиями:

1) средняя энергия относительного движения взаимодействующих частиц не более 0,1 эВ;

2) заселенность первого колебательного уровня основного электронного состояния значительно превышает заселенности более высоко лежащих уровней;

3) практически отсутствуют (в газовой фазе) реакции с участием заряженных частиц;

4) продукты реакции, как правило, не возбуждены;

5) упругие соударения значительно преобладают над неупругими.

Поэтому в большинстве случаев для описания равновесного химического превращения может быть использована модель упругих шаров.

Для плазмохимических реакций ситуация иная:

1) средняя энергия взаимодействующих частиц чаще всего превышает 0,1 эВ;

2) заселенности возбужденных состояний молекул соизмеримы с заселенностью их основного состояния;

3) весьма существенны (а иногда определяющи) взаимодействия молекул с электронами и ионами, а также взаимодействия последних между собой;

4) значительная доля продуктов реакции образуется в возбужденных состояниях;

5) нет решительного преобладания упругих соударений над неупругими.

В результате модель упругих шаров оказывается непригодной для описания плазмохимических превращений.

Кинетика химических реакций описывает поведение ансамбля молекул, характер этого описания статистический. Для кинетического описания поведения ансамбля необходимо знать не только динамику соударений, но и заселенности квантовых уровней молекул и функции распределения частиц по энергиям поступательного движения, а также учитывать вклады в суммарный процесс частиц в каждом квантовом состоянии.

В классической кинетике последнее обстоятельство не проявляется в явном виде, так как в ней предполагается наличие практически не нарушаемых в ходе процесса максвелловского распределения скоростей частиц и больцмановского распределения заселенностей их квантовых состояний (с преобладанием основного).

В плазмохимических системах реальная ситуация оказывается иной, поскольку начальное распределение скоростей частиц может быть не максвелловским, а заселенность квантовых состояний — не больцмановской; начальное распределение нарушается химической реакцией, причем вновь возникшее распределение в свою очередь влияет на скорость реакции; различные взаимодействующие частицы могут иметь разные по форме и средней энергии функции распределения; при описании химических реакций нельзя пренебрегать физическими (излучательными и другими, не сопровождающимися химическими превращениями) переходами между квантовыми состояниями молекул, поскольку характерные времена химических и физических превращений близки.

Таким образом, на основании изложенного можно выделить следующие важнейшие особенности плазмохимической кинетики.

Нельзя отделить химическую кинетику от «физической». Если убыль активных частиц в результате химического взаимодействия велика, обмен энергией при соударении частиц не успевает ее компенсировать и происходит отклонение от равновесных условий.

Результирующую химическую реакцию нужно рассматривать как многоканальный (идущий по разным путям) процесс с участием различных возбужденных состояний частиц.

Из-за многоканальности процесса и наличия своей энергии активации для каждого канала может не иметь места типичный для аррениусовой кинетики характер суммарного процесса, сводящийся к существованию одной и только одной энергии активации.

§ 3. Уравнение Паули

Невозможность отделить химическую кинетику от «физической» требует описания той и другой единым уравнением. Таким основным уравнением неравновесной кинетики является уравнение Паули.

Рассмотрим систему, вероятность i-го состояния которой в момент t равна $P_i(t)$, а в последующий момент времени $t+\Delta t$ — $P_i(t+\Delta t)$. Связь между $P_i(t)$ и $P_i(t+\Delta t)$ должна учитывать возможности прямых и обратных переходов между i-ым и всеми остальными состояниями системы.

Для нахождения этой связи делается следующее предположение:

$$P_i(t+\Delta t) = \sum_k A_{ik} P_k(t) \tag{1}$$

где коэффициенты A_{ik} представляют собой вероятности переходов; $P_k(t)$ — вероятность нахождения системы в k-ом состоянии в момент t.

Эти вероятности нормированы следующим очевидным образом:

$$\left.\begin{aligned} &\sum_k P_k(t) = 1 \\ &\sum_i A_{ik} = \sum_k A_{ki} = 1 \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Выражение (1) свидетельствует о том, что вероятность попадания системы в состояние i в момент времени $t+\Delta t$ определяется вероятностями нахождения ее в предшествующий момент времени в состояниях, связанных с i-ым, и вероятностями соответствующих переходов.

Следовательно, разность вероятностей $P_i(t+\Delta t) - P_i(t)$ можно найти, если учесть переходы как в состояние i, так и из него, а именно:

$$P_i(t+\Delta t) - P_i(t) = \sum_k A_{ik} P_k(t) - \sum_k A_{ki} P_i(t) \tag{3}$$

Введем вероятности переходов в единицу времени

$$A_{ik} = (\Delta t)\, a_{ik} \tag{4}$$

При этом выражение (3) в пределе при $\Delta t \to 0$ примет вид

$$dP_i/dt = \sum (a_{ik}P_k - a_{ki}P_i) \quad (5$$

Это и есть *уравнение Паули.*

Уравнение Паули, вообще говоря, является уравнением баланса, в котором должны учитываться переходы между квантовыми состояниями частиц, их химические взаимодействия, а также — возможность генерации («накачки») возбужденных частиц под действием внешних по отношению к данной системе воздействий.

Запишем уравнение Паули для простейшего случая мономолекулярной реакции, протекающей в термостатированном инертном газе, концентрация частиц которого является постоянной. При этом в левой части уравнения запишем скорость изменения концентрации реагирующих молекул в i-ом квантовом состоянии, а справа скорости генерации и распада этих молекул по всем физическим и химическим каналам:

$$dc_i/dt = \sum_k zP_{ik}c_k(t) - \sum_k zP_{ki}c_i(t) - k_ic_i(t) + R_i(t) \quad (6)$$

где P_{ik}, P_{ki} — рассчитанные на одно столкновение вероятности того, что при соударениях реагирующих молекул с молекулами инертного газа первые переходят из k-го в i-ое состояние, и наоборот; z — частота столкновений; k_i — константа* скорости химической реакции молекул в i-ом состоянии; $R_i(t)$ — скорость генерации i-го состояния.

Если не учитывать переходы между уровнями молекул, уравнение Паули сводится к обычным уравнениям химической кинетики.

§ 4. Константа скорости суммарного процесса и уровневые константы скорости

Неравновесный химический процесс практически всегда является многоканальным, поэтому статистические коэффициенты (константы скорости) химических реакций нужно определять как средние скорости на единицу концентраций реагирующих компонентов по всем доступным каналам столкновений. Усреднение должно производиться по скоростям и квантовым состояниям реагирующих компонентов. Это значит, что в выражение для константы скорости должны входить в явном виде функции распределения реагентов.

Вернемся к простейшему случаю мономолекулярной реакции в термостате из инертного газа. Пусть происходит диссоциация молекул, являющихся малой добавкой к атомам инертного газа, причем в реакции участвуют только колебательно-возбужденные молекулы. В этом случае скорость диссоциации есть сумма скоростей распада каждого из колебательно-возбужденных состояний. Диссоциацию конкретного колебательно-возбужденного состояния

* Физики предпочитают говорить «коэффициент».

мы будем рассматривать как элементарную стадию со своей константой скорости k_i. Чтобы отличить k_i от суммарной константы скорости k_Σ диссоциации (или измеряемой константы скорости), назовем k_i *уровневой константой скорости.* Суммарную константу, дающую сводную характеристику процесса из всех (возбужденных и основного) состояний получим, суммируя уровневые константы с учетом относительной заселенности уровней α_i:

$$k_\Sigma = \sum_i \alpha_i k_i \quad (7)$$

Так как элементарной стадией является взаимодействие молекулы в данном энергетическом состоянии, то константой скорости элементарной стадии является только k_i. Константа скорости, определяемая в кинетическом эксперименте

$$k = A \exp(-E_{акт}/RT)$$

почти всегда является сложной характеристикой, зависящей не только от динамики соударения, но и от распределений частиц по энергиям поступательного движения E и по заселенностям внутренних квантовых состояний — α_i.

Аналогичный подход справедлив и для случая более сложного, чем рассмотренная выше диссоциация молекул в термостате из инертного газа.

Для бимолекулярной реакции, учитывая внутреннее состояние реагентов и продуктов реакции запишем:

$$A_i + B_j \longrightarrow C_\kappa + D_l$$

$$-(dc_{A_i}/dt)_{j,\kappa,l} = k_{ij}^{\kappa l} c_{A_i} c_{B_j} \quad (8)$$

где $k_{ij}^{\kappa l}$ уровневая константа скорости реакции частицы A в i-ом состоянии с частицей B в j-ом состоянии с образованием продуктов в состояниях k и l.

Суммируя (8) по всем начальным (i, j) и конечным (k, l) состояниям, получим

$$-dc_A/dt = \sum_{ij} \sum_{\kappa l} k_{ij}^{\kappa l} c_{A_i} c_{B_j} \quad (9)$$

Из выражения (1) гл. III следует, что константа скорости бимолекулярной реакции может быть найдена как произведение эффективного сечения взаимодействия на среднюю скорость относительного движения частиц. Введем зависящее от скорости относительного движения частиц сечение* $Q_{ij}^{\kappa l}$ взаимодействия частиц A_i и B_j, приводящее к образованию продуктов $C(k)$ и $D(l)$. Тогда уровневую константу скорости $k_{ij}^{\kappa l}$ найдем, умножив $Q_{ij}^{\kappa l}$ на скорость относительного движения частиц v_{ij} и усреднив произведение по функциям распределения частиц A_i и B_j:

$$k_{ij}^{\kappa l} = \int\int Q_{ij}^{\kappa l} v_{ij} f_{A_i} f_{B_j} dv_{A_i} dv_{B_j} \quad (10)$$

* В модели упругих шаров сечение соударения есть πd^2, где d равно сумме радиусов взаимодействующих частиц (см. гл. II).

Если для реагентов и продуктов реакции соблюдаются максвелл-больцмановские распределения по энергиям поступательного движения и внутренним степеням свободы, выражения (9) и (10) приводят к аррениусовской зависимости суммарной константы скорости процесса.

§ 5. Два типа плазмохимических реакций

Условно плазмохимические реакции можно разделить на *неравновесные* и *квазиравновесные*. Примером первых являются реакции в газоразрядной плазме низкого давления. Они характеризуются сильным отклонением системы от равновесия. При малом давлении эффективность передачи энергии от электронов к тяжелым частицам низка, но так как энергию от внешнего электрического поля получают практически только самые легкие заряженные частицы — электроны, их средняя энергия оказывается намного выше средней энергии тяжелых частиц. Эффективная температура электронного газа достигает десятков тысяч градусов, в то время как температура газа тяжелых частиц может быть близка к комнатной. Следствием отрыва электронной температуры от температуры газа тяжелых частиц является определяющая роль электронных соударений в образовании химически активных частиц и последующем протекании химических реакций.

Иная ситуация наблюдается при атмосферном и более высоком давлении, используемом, например, в дуговых разрядах. Большая частота соударений электронов с тяжелыми частицами приводит к сильному разогреванию газа — тяжелых частиц. Его температура достигает нескольких тысяч градусов и сравнительно немного отличается от температуры электронов. Состояние такой системы близко к равновесному. Протекающие в ней химические реакции относятся к квазиравновесным. Для их описания во многих случаях применима классическая химическая кинетика.

§ 6. Образование химически активных частиц в плазме

Как было отмечено выше, высокие концентрации химически активных частиц, включая заряженные частицы и фотоны — характерное свойство плазмохимических систем. Роль таких частиц велика и в других областях химии высоких энергий — радиолизе, фотолизе, лазерной фотохимии, ударных волнах, однако в плазмохимической системе они определяют не только протекание химических реакций, но все физико-химические свойства плазмы.

Суммарная скорость химических превращений в системах, содержащих активные частицы, определяется главным образом балансом этих частиц, т. е. скоростями их генерации и распада. Ниже мы коротко рассмотрим основные процессы образования и гибели колебательно- и электронно-возбужденных молекул, свободных атомов и радикалов, заряженных частиц.

Колебательное возбуждение молекул

Прямое возбуждение колебаний молекул электронным ударом малоэффективно, как неэффективна и передача энергии при упругих соударениях частиц с сильно различающимися массами. Однако эффективный механизм возбуждения колебаний молекул электронным ударом все же имеется. Он заключается в прилипании электрона к молекуле с образованием неустойчивого отрицательного иона. Ион распадается с отрывом электрона и образованием молекулы в колебательно-возбужденном состоянии. Такой процесс эффективен в узком диапазоне энергий электронов (1—2 эВ); его максимальное сечение достигает 10^{-16} — 10^{-15} см^2.

Колебательное возбуждение может возникнуть и при соударениях тяжелых частиц за счет кинетической энергии их относительного движения, и в результате обмена колебательными квантами. Вероятности этих процессов в зависимости от колебательного квантового числа и температуры изменяются в широких пределах: 10^{-6} — 10^{-2}. Следует отметить, что хотя сечение возбуждения молекул электронным ударом и не очень велико, роль этого процесса в колебательном возбуждении оказывается существенной в связи с малой вероятностью колебательных переходов при соударениях тяжелых частиц.

Электронное возбуждение атомов и молекул

Образование молекул в электронно-возбужденном состоянии может происходить при взаимодействии невозбужденных или уже возбужденных молекул с электронами, тяжелыми частицами и фотонами. Если исходное состояние молекулы не возбужденное, процесс возбуждения называют *прямым*. Если же исходное состояние — возбужденное и лежит ниже или выше конечного, говорят соответственно о *ступенчатых* и *каскадных процессах*.

Источником необходимой для возбуждения энергии может быть не только кинетическая энергия относительного движения частиц и энергия фотона, но и их внутренняя энергия (электронная или колебательная). В случае атомных газов набор процессов меньше из-за отсутствия колебательных степеней свободы. Вклад разных энергий может сильно различаться в зависимости от конкретных условий в плазме.

Прямое электронное возбуждение электронным ударом в общих чертах имеет одинаковый характер для атомов и молекул. Как было показано в гл. II, наиболее эффективно возбуждение резонансных уровней, из которых возможен излучательный переход в основное состояние. Сечение возбуждения достигает максимума при энергии электронов в несколько раз превышающей пороговую, а затем сравнительно медленно спадает. В случае возбуждения электронных уровней, оптические переходы из которых в основное состояние запрещены правилами отбора, сечение возбуждения в максимуме несколько ниже и имеет иной вид зависи-

мости от энергии электронов. Максимум сечения достигается при энергиях электронов, незначительно превышающих пороговую, правее максимума сечение резко уменьшается.

Значения сечений в максимуме функций возбуждения, как правило, не превышают 10^{-16} см^2. Тем не менее при некоторых условиях (плазма при очень низких давлениях) эти процессы могут определять возбуждение электронных состояний молекул.

Максимум сечения возбуждения электронного перехода в результате столкновения атома или молекулы АВ с другой тяжелой частицей М за счет передачи энергии относительного движения достигается при энергиях $10^3 - 10^4$ эВ и приблизительно в $m_e/M_м$ раз меньше, чем при возбуждении электронами. В связи с этим роль таких процессов в плазме невелика.

Однако существенную роль играют переходы между внутренними состояниями сталкивающихся частиц:

$$AM + M^* \longrightarrow AB^* + M$$

Вероятность таких процессов велика при малой разности энергий частиц AB^* и M^* (мал дефект энергии). По мере увеличения дефекта энергии сечение процесса монотонно уменьшается.

Если энергия возбуждения частицы больше энергии ионизации партнера, то передача энергии может сопровождаться ионизацией. Этот процесс получил название *пеннинговской ионизации*. Он эффективно протекает при наличии метастабильных атомов гелия в смеси с другими инертными или молекулярными газами:

$$He(2^1S) + Ar \longrightarrow He + Ar^+ + e^- + \Delta E_1$$

$$He(2^3S) + N_2 \longrightarrow He + N_2^+ + e^- + \Delta E_1$$

Сечение и константы скорости переноса энергии (тушения) при соударениях атомов и молекул изменяется в широких пределах вплоть до значений, близких к газокинетическим.

Диссоциация молекул в неравновесной плазме

В гл. II были рассмотрены процессы распада молекул на атомы и радикалы при поглощении квантов света (фотодиссоциация), термическая диссоциация на поверхностях.

В условиях неравновесной плазмы более эффективными оказываются процессы, протекающие под действием электронного удара. При этом распад молекул может протекать как в результате возбуждений электронных состояний молекул, так и при возбуждении колебательных уровней основного электронного состояния.

Прямая диссоциация молекул путем электронного возбуждения их ударами электронов существенна лишь в плазме при давлениях ниже ~ 100 Па.

Ход процесса зависит от соотношения потенциальных кривых основного и возбужденного состояний. Три наиболее важных случая проиллюстрированы потенциальными кривыми рис. 76. На рис. 76, *а* верхнее состояние — отталкивательное. Переход в это состояние всегда приводит к распаду молекулы. На

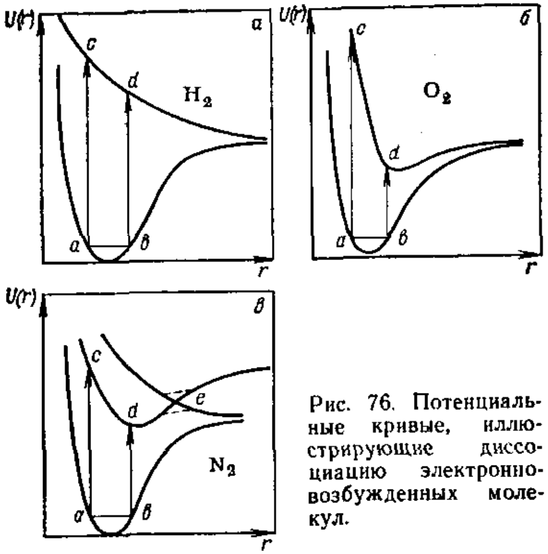


Рис. 76. Потенциальные кривые, иллюстрирующие диссоциацию электронно-возбужденных молекул.

рис. 76, *б* минимум потенциальной кривой возбужденного состояния сдвинут относительно основного. При этом электронный переход $a \rightarrow c$ сопровождается колебательным возбуждением молекулы, превышающим порог ее диссоциации, т. е. к распаду молекулы. В то же время при переходе $b \rightarrow d$ образуется устойчивая возбужденная молекула. На рис. 76, *в* возбужденное состояние устойчиво. Однако в точке *е* возможен переход в отталкивательное состояние, приводящий к распаду молекулы. Это рассмотренная в гл. II предиссоциация. Первый процесс характерен для диссоциации H_2, второй — для O_2, третий — N_2. Реально процесс, разумеется, протекает через все возбужденные состояния, ведущие к распаду.

Другим одностадийным процессом, ведущим к распаду молекул, является диссоциативный захват электронов. Он наблюдается для всех электроотрицательных газов, но является основным каналом распада молекул, по-видимому, только в случае галогенов и некоторых галогенпроизводных, например

$$Cl_2 + e^- \longrightarrow Cl^- + Cl$$

С повышением давления газа основной вклад в распад молекул вносит процесс, идущий через ступенчатое возбуждение колебательных уровней основного электронного состояния посредством электронного удара. Наблюдающееся при этом значительное перезаселение верхних колебательных уровней приводит также к существенному ускорению диссоциации, происходящей при соударениях высоковозбужденных молекул с тяжелыми частицами.

Скорость диссоциации молекулы АВ из основного электронного состояния равна

$$W_д = c_0 \sum [AB]\, k_м r_м = k_{эфф} [AB]\, c_0 \qquad (11)$$

где c_0 — суммарная концентрация частиц M; $k_м$ — уровневая константа скорости диссоциации; $k_{эфф}$ — эффективная константа скорости диссоциации. Суммировать нужно по всем колебательным уровням и по всем типам частиц M с относительной концентрацией $\alpha_м$.

Для нахождения скорости диссоциации в процессе ступенчатого возбуждения необходимо решение системы уравнений, описывающих заселение и распад колебательных уровней с учетом их распада.

В ионизованном газе при равновесной функции распределения по колебательным уровням для эффективного коэффициента диссоциации получается выражение, эквивалентное уравнению Аррениуса.

Наличие диссоциации приводит к снижению заселенностей верхних колебательных уровней, что вызывает замедление диссоциации по сравнению с равновесными условиями тем большее, чем выше температура и абсолютная скорость диссоциации. При высоких температурах могут обедняться и заселенности нижних колебательных уровней, что приводит к отличию эффективной колебательной температуры от температуры газа.

В плазме зависимость константы скорости диссоциации от температуры становится немонотонной, что связано с колебательным возбуждением молекул электронным ударом. Скорость диссоциации при этом может возрастать на много порядков. Рост степени ионизации при прочих равных условиях вызывает увеличение скорости диссоциации. Температура, при которой наблюдается переход от термической диссоциации к нетермической, инициируемой электронным ударом, увеличивается с ростом степени ионизации газа и средней энергии электронов и зависит от свойств молекул. Так, для молекул азота при степени ионизации 10^{-3} переход к термической диссоциации происходит при $T > 6000$ K.

Уменьшение скорости неравновесной диссоциации вызывают любые процессы, приводящие к дезактивации колебательных уровней, включая дезактивацию молекул на стенках, излучение, химические реакции и физические процессы (возбуждение, ионизация).

Ионизация молекул в неравновесной плазме

Ионизация молекул электронным ударом во многом подобна электронному возбуждению. Процесс может протекать при участии молекул, находящихся в основном состоянии, или уже возбужденных (*прямая и ступенчатая ионизация*). Прямая ионизация преобладает в плазме при низких давлениях ($\lesssim 100$ Па) и малых степенях ионизации. С ростом давления и концентрации заряженных частиц возрастает роль ступенчатой ионизации электронным ударом, а также других процессов ионизации, идущих с участием возбужденных частиц. Так, при соударениях возбужденных тяжелых частиц возможен процесс ассоциативной ионизации

$$A_l + B_n \rightleftarrows AB_m \rightleftarrows AB_i^+ + e^-$$

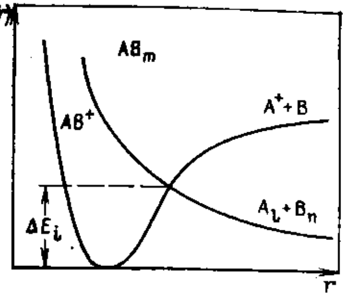


Рис. 77. Энергетическая схема ассоциативной ионизации и диссоциативной рекомбинации.

При столкновении двух тяжелых частиц, в частном случае атомов A и B, образуется нестабильная молекула AB_m, которая может распадаться с образованием молекулярного иона и электрона. По этой же схеме, но в обратном направлении протекает процесс диссоциативной ион-электронной рекомбинации, являющийся часто основным каналом гибели заряженных частиц в объеме неравновесной плазмы.

Энергетическая картина простейшего случая — процесса ассоциативной ионизации показана на рис. 77. Для того чтобы частицы A и B могли достичь области межъядерных расстояний, на которых возможен переход в состояние иона AB^+, они должны обладать энергией поступательного движения ΔE_i, достаточной для преодоления взаимного отталкивания. В зависимости от свойств взаимодействующих частиц значение ΔE_i может изменяться в широких пределах. При $\Delta E_i = 0$ характерные значения констант ассоциативной ионизации достигают 10^{-10}—10^{-9} см^3/с, а констант диссоциативной рекомбинации 10^{-6} см^3/с. Сравнение этих значений с теоретическими показывает, что в суммарную скорость процесса вносят вклад разные возбужденные состояния молекулы AB.

Из анализа экспериментальных данных видно, что при низких температурах газа процессы ассоциативной ионизации и диссоциативной рекомбинации идут разными путями, т. е. через разные возбужденные состояния молекулы AB.

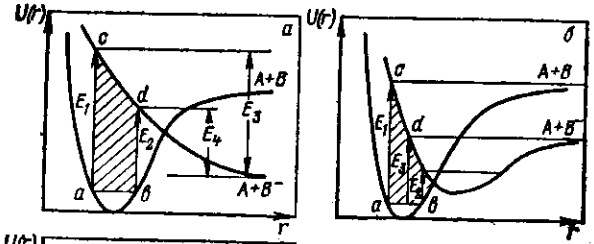
Поскольку константы диссоциативной рекомбинации существенно зависят от вида ионов, скорость гибели заряженных частиц в объеме изменяется с изменением ионного состава плазмы. В частности, исчезновение молекулярных ионов уменьшает скорость рекомбинации на несколько порядков. Напротив, образование сложных комплексных ионов приводит к ускорению диссоциативной рекомбинации, так как с усложнением структуры иона увеличивается число возможных возбужденных состояний промежуточных молекул, участвующих в процессе.

Образование отрицательных ионов при столкновениях электронов с молекулами

Столкновение электрона с молекулой может привести к образованию отрицательного иона при диссоциации молекулы на ионную пару:

$$AB + e^- \longrightarrow A^+ + B^- + e^-$$

или в результате прилипания электрона.



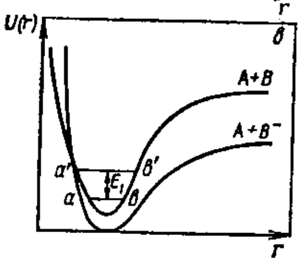


Рис. 78. Энергетическая схема образования отрицательных ионов при столкновении электрона с молекулой АВ.

Первый процесс требует большой затраты энергии и в условиях низкотемпературной плазмы, как правило, несуществен.

Процесс захвата электрона нейтральной молекулой можно рассматривать как переход между двумя состояниями молекулярного отрицательного иона. В начальном состоянии один из электронов находится на несвязывающей орбитали, так что кривая потенциальной энергии системы совпадает с кривой потенциальной энергии молекулы в невозбужденном состоянии. Результат процесса зависит от соотношения между потенциальными кривыми начального и конечного состояний. Рассмотрим три наиболее важных случая (рис. 78).

Потенциальные кривые молекулы АВ и отрицательного иона AB^- при $r \to \infty$ стремятся к сумме энергий основных или возбужденных состояний А, В и А, B^-. Если это основные состояния, предельное положение потенциальной кривой иона AB^- должно лежать ниже потенциальной кривой молекулы АВ на величину сродства атома В к электрону.

На рис. 78, *а* и *б* в соответствии с принципом Франка — Кондона переходы сосредоточены в пределах заштрихованной области *abcd*, т. е. конечные состояния лежат на верхней кривой потенциальной энергии между точками *c* и *d*. В случае, показанном на рис. 78, *а*, это приводит к диссоциации отрицательного иона AB^- на атом А и атомный отрицательный ион B^-, полная кинетическая энергия которых лежит между E_3 и E_4. Пороговая энергия процесса близка к E_2, а при $E > E_1$ вероятность процесса падает. В случае, показанном на рис. 78, *б*, некоторые из конечных состояний попадают в область устойчивых (колебательно-возбужденных) состояний иона AB^-. Диссоциация иона AB^- требует энергии, превышающей E_3.

На рис. 78, *в* минимум потенциальной кривой иона AB^- лежит ниже минимума потенциальной кривой молекулы АВ. Переход

на кривую AB^- возможен только при колебательном возбуждении молекулы АВ до энергии, близкой к точке пересечения потенциальных кривых. При этом ион AB^- образуется в колебательно-возбужденном состоянии. Если он не дезактивируется при соударении, то может снова распасться на нейтральную молекулу и электрон. Так как вероятность дезактивации при соударениях растет с увеличением концентрации нейтральных частиц, эффективность образования молекулярных отрицательных ионов растет с ростом давления.

§ 7. Некоторые реакции химически активных частиц

Реакции с участием ионов

Ион обладает большей химической активностью, чем исходный атом или молекула, поэтому даже в химически малоактивных газах возможно большое число реакций с участием ионов. В плазме такие реакции определяют ионный состав и существенно влияют на все свойства системы.

Примеры реакций с участием ионов.

I. Реакции с переходом тяжелой частицы.

(1) Переход атома Н:

$$N_2^+ + H_2 \longrightarrow \dot{N}_2H^+ + H$$

(2) Переход протона:

$$H_2^+ + H_2O \longrightarrow \dot{H}_3O^+ + H$$

(3) Переход тяжелого атома

$$I^+ + CH_3I \longrightarrow \dot{C}H_3 + I_2^+$$

(4) Перегруппировка

$$\dot{C}H_3^+ + CH_4 \longrightarrow \dot{C}_2H_5^+ + H_2$$

(5) Ассоциация

$$CH_3I^+ + CH_3I \longrightarrow (CH_3I)_2^+$$

II. Перезарядка.

(1) недиссоциативная

$$Xe^+ + C_2H_6 \longrightarrow C_2H_6^+ + Xe$$

(2) диссоциативная

$$Ar^+ + CH_4 \longrightarrow CH_3^+ + H + Ar$$

Оценим эффективность ионно-молекулярных взаимодействий, исходя из элементарных представлений о поляризации молекулы в поле иона. Поляризация молекулы в кулоновском поле иона приводит к их взаимному притяжению. Если энергия взаимодействия равна кинетической энергии относительного движения частиц, начинается их взаимное вращение. Достаточная длительность взаимодействия молекулы и иона при этих условиях позволяет допустить, что происходит внутренняя перегруппировка частиц с

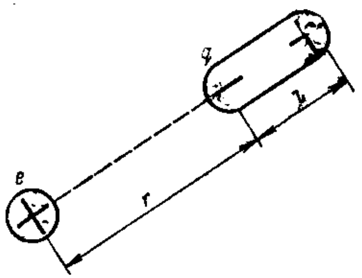


Рис. 79. К нахождению энергии взаимодействия иона с наведенным диполем.

образованием продуктов нового химического состава.

Пусть молекула, не обладающая жестким дипольным моментом, имеет поляризуемость α. Расстояние между ионом и молекулой равно r (рис. 79).

Поле заряда e на расстоянии r равно $E = e/r^2$, следовательно, наведенный в молекуле дипольный момент есть

$$\mu = \alpha E = \alpha e/r^2 \qquad (13)$$

Как ясно из рис. 79, сила взаимодействия заряда e с диполем $\mu = ql$ равна

$$F = \frac{eq}{r^2} - \frac{eq}{(r+l)^2} = eq\,\frac{(r+l)^2 - r^2}{r^2(r+l)^2} = eq\,\frac{r^2 + 2rl + l^2 - r^2}{r^2(r+l)^2}$$

Учтя, что $r \gg l$, $r + l \approx r$, $l^2 \ll 2rl$, найдем

$$F = er\,\frac{2l}{r^3} = \frac{2e\mu}{r^3} \qquad (14)$$

Подставив в (14) выражение дипольного момента (13) получим

$$F = 2e^2\alpha/r^5 \qquad (15)$$

Отсюда для потенциальной энергии системы ион — молекула находим

$$U(r) = -\int_r^\infty F(r)\,dr = -\int_r^\infty \frac{2e^2\alpha}{r^5}\,dr$$

$$U(r) = -e^2\alpha/2r^n \qquad (16)$$

Теперь рассмотрим кинетическую энергию системы ион — молекула.

Пусть в лабораторной системе координат ион массы m_i первоначально покоится ($v_i = 0$), а молекула массы m_μ имеет начальную скорость v_0.

Относительная кинетическая энергия движения иона и молекулы равна разности начальной кинетической энергии молекулы и энергии, соответствующей движению центра масс

$$E_{\text{кин}} = \frac{m_\mu}{2}\,v_0^2 - \frac{m_\mu + m_i}{2}\,v_{\text{ц}} \qquad (17)$$

где $v_{\text{ц}}$ — скорость центра масс в лабораторной системе координат.

Связь v_0 и $v_{\text{ц}}$ найдем, используя закон сохранения импульса. При $v_i = 0$ имеем

$$v_{\text{ц}}(m_\mu + m_i) = v_0 m_\mu$$

$$v_{\text{ц}} = v_0\,\frac{m_\mu}{m_\mu + m_i} = \frac{M}{m_i}\,v_0$$

Здесь M приведенная масса системы двух частиц, равная

$$M = m_\mu m_i/(m_\mu + m_i) \qquad (19)$$

Используя выражения (18) для кинетической энергии системы ион — молекула получаем

$$E_{\text{кин}} = \frac{m_\mu}{2}\,v_0^2 - \frac{m_\mu + m_i}{2}\left(\frac{m_\mu}{m_\mu + m_i}\right)^2 v_0^2 =$$

$$= \frac{v_0^2}{2}\left(m_\mu - \frac{m_\mu^2}{m_\mu + m_i}\right) = \frac{v_0^2}{2}\,\frac{m_\mu m_i}{m_\mu + m_i} = \frac{Mv_0^2}{2} \qquad (20)$$

Если эта энергия равна работе, необходимой для удаления иона от молекулы с расстояния R до ∞, то начнется их взаимное вращение с образованием квазиравновесного комплекса радиуса R:

$$Mv_0^2/2 = e^2\alpha/2R^4$$

$$R = \sqrt[4]{\alpha e^2/Mv_0^2}$$

Значение этого радиуса и дает сечение ионно-молекулярной реакции

$$Q = \pi R^2\,\frac{\pi e}{v_0}\sqrt{\frac{\alpha}{M}} \qquad (21)$$

Отсюда для оценки константы скорости имеем

$$k \approx Qv_0 = \pi e\sqrt{\alpha/M} \qquad (22)$$

Соотношение (22) дает правильный порядок величины константы скорости ионно-молекулярных реакций ($\sim 10^{-9}$ см^3/с) и верно отражает его зависимость от скорости относительного движения частиц.

Гомогенные реакции нейтральных активных частиц

Примеры гомогенных реакций свободных атомов и радикалов были достаточно подробно рассмотрены в гл. III. Поэтому мы здесь остановимся лишь на результатах некоторых более поздних исследований, в которых были экспериментально определены квантовые состояния реагентов и продуктов реакции, что позволило найти уже не эффективные, а уровневые константы скоростей. Наиболее подробно исследовано взаимодействие колебательно-возбужденных молекул с атомами.

При столкновении атома с колебательно возбужденной молекулой возможно несколько процессов. В случае, когда молекула включает в себя в атакующий атом, это следующие процессы.

1. Релаксация энергии колебаний без химического превращения

$$A + A'B^* = A + A'B$$

где А — атакующий атом; А′ — идентичный атом, входящий в состав молекулы; В — атом или радикал; звездочка означает колебательное возбуждение.

2. Реакция без потери возбуждения и без изменения состава исходных веществ (симметричная реакция обмена)

$$A'B^* + A = A' + BA^*$$

3. Симметричная реакция обмена с потерей колебательного возбуждения (реакционная релаксация)

$$A'B^* + A = A' + BA$$

4. Реакция отрыва

$$A + A'B^* = AA' + B$$
$$A + A'B^* = AB_1 + A'B_2$$

где B_1 и B_2 — атомы или радикалы, являющиеся осколками радикала B.

Примеры исследованных реакций колебательно-возбужденных молекул с атомами приведены в табл. 34, где даны значения констант скоростей химического взаимодействия колебательно-возбужденных молекул (k), а также — эффективные константы скорости, найденные для условий термодинамического равновесия (k_0).

Сравнение констант скоростей химического взаимодействия колебательно-возбужденных молекул с соответствующими равновесными константами скоростей показывает, что колебательное возбуждение ускоряет реакции, но, как правило, слабее, чем если бы оно просто уменьшало энергию активации на колебательный квант.

График зависимости константы скорости реакции от уровня колебательного возбуждения показан на рис. 80 для процесса

$$HCl^* + Br \longrightarrow Cl + HBr$$

Таблица 34. Константы скорости реакций колебательно-возбужденных молекул

Процесс *	k, см³/с	k_0, см³/с
$H_2(v=1) + H \longrightarrow H_2(v=0, 1) + H$ (49,9)	$(5{,}17\pm0{,}20)\cdot10^{-12}$ (300 K)	$7{,}6\cdot10^{-11}\cdot\exp(-6860/RT)$ (280—1020 K)
$HD(v=1) + H \longrightarrow HD(v=1, 0) + H$ (43,6)	$(7{,}3\pm3{,}4)\cdot10^{-12}$	$3{,}55\cdot10^{-11}\cdot\exp(-6530/RT)$ (700—1000 K)
$HD(v=1) + H \longrightarrow H_2(v=0, 1) + D$ (43,6)	$(5{,}2\pm1{,}8)\cdot10^{-12}$ (356 K)	$4{,}1\cdot10^{-11}\cdot\exp(-7140/RT)$ (700—1000 K)
$H_2(v=1) + Cl \longrightarrow HCl + H$ (49,9)	$k/k_0 = 100$ (300 K)	$1{,}9\cdot10^{-11}\cdot\exp(4300/RT)$
$H_2(v=1) + Br \longrightarrow HBr + H$ (49,9)	$k/k_0 = 6960$ (712 K)	$3\cdot10^{-10}\cdot\exp(-19300/RT)$
$HCl(v=1) + H \longrightarrow H_2 + Cl$ (34,4)	$6{,}7\cdot10^{-14}$ (298 K)	$3{,}8\cdot10^{-11}\cdot\exp[-3500/RT)$ (195—497 K)
$HCl(v=1) + O \longrightarrow \dot{O}H + Cl$ (34,4)	$3{,}3\cdot10^{-14}$ (298 K)	$(1{,}3\pm5{,}3)\cdot10^{-12}\cdot\exp[(-4250+390)/RT]$
$HCl(v=1) + O \longrightarrow HCl(v=O) + O$ (34,4)	$k/k_0 = 300 \div 100$ (300 K)	—
$HCl(v=1) + K \longrightarrow KCl + H$ (34,4)	$k/k_0 = 100$ (700 K)	—
$\dot{O}H(v=1) + O \longrightarrow O_2 + H$ (43,6)	$1{,}2\cdot10^{-10}$	—
$HCl(v=2) + Br \longrightarrow HBr + Cl$ (67,9)	$(1{,}45\pm0{,}33)\cdot10^{-12}$ (298 K)	—

* В скобках указана энергия колебательного возбуждения реагирующих молекул в кДж/моль.

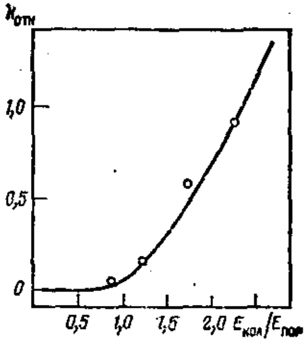


Рис. 80. Зависимость относительной константы скорости от колебательной энергии реагента, выраженной в долях энергии активации реакции.

С химическими взаимодействиями колебательно-возбужденных молекул и атомов конкурируют быстрые процессы дезактивации колебаний при соударениях молекул с атомами. Так, дезактивация первого колебательного уровня молекулярного кислорода в процессе

$$O_2(v=1) + O \longrightarrow O_2(v=0) + O$$

характеризуется константой скорости $k = 10^{-12}$ см³/с, слабо зависящей от температуры. Дезактивация высоковозбужденных состояний O_2 еще более быстрая. Константа скорости колебательной релаксации молекулы сильно зависит от природы атома. Данные для констант скорости дезактивации первого колебательного уровня молекулы HF при столкновениях с различными атомами приведены ниже:

Атом	H	F	Cl	O	Br
$k_{1,0}\cdot 13$, см³/с	$< 0{,}15$	2,8	7,4	31	330

Высокая эффективность дезактивации HF под действием атома O может быть объяснена образованием долгоживущего промежуточного комплекса OHF. Наиболее эффективным в релаксации $HF(v=1)$ является атом $Br(^2P_{3/2})$. Соответствующая константа скорости близка к газокинетической. Это объясняется резонансным переходом колебательной энергии молекулы $HF(v=1)$ в энергию электронного возбуждения уровня $^2P_{1/2}$ атома Br.

§ 8. О механизме и кинетике плазмохимических процессов

Механизм образования и гибели частицы данного вида A на квантовом уровне i это набор элементарных актов столкновений частиц и внутримолекулярных переходов, определяющих концентрацию $A(i, t)$ в рассматриваемой системе. Совокупность механизмов образования и гибели всех частиц, дающая картину распределения частиц по энергиям поступательного движения и внутренним квантовым состояниям определяет механизм процесса в целом.

Очевидно, что подробная детализация механизмов плазмохимических процессов приведет к очень большому числу сложных кинетических уравнений с таким числом переменных, что трудности их решения становятся непреодолимыми. Так, для молекулы азота необходимо рассмотреть более 15 электронных состояний, в каждом из которых нужно учесть от десяти до пятидесяти колебательных уровней при числе вращательных уровней до ста на каждый электронно-колебательный. Полное число состояний в результате превысит $5\cdot10^4$.

В связи с этим анализ плазмохимических процессов должен начинаться с выбора степени детализации описания их механизмов. Необходимо разумно уменьшить число видов частиц и уровней, учитываемых отдельно. Для тяжелых нейтральных частиц практически во всех случаях можно считать, что распределение по энергиям поступательного движения — максвелловское. В большинстве случаев справедливо также больцмановское распределение по вращательным уровням. Это позволяет просуммировать балансовые кинетические уравнения по вращательным уровням, уменьшив тем самым число используемых уравнений примерно в сто раз.

Однако даже в этом случае задача отыскания механизмов плазмохимических процессов в реальных системах не может быть решена теоретически. Прежде всего это связано с недостаточными сведениями о характеристиках элементарных процессов. Данные об уровневых сечениях взаимодействий (особенно тяжелых частиц) очень немногочисленны, а прямое использование констант скоростей, найденных в системах с иным чем в плазме распределением частиц по скоростям и внутренним состояниям, затруднительно. Это заставляет при изучении механизмов плазмохимических процессов критически анализировать совокупность экспериментальных данных, полученных как для плазменных условий, так и для других систем. При этом последовательность и изучения механизма образования и гибели частиц данного вида $A(i)$ должна включать указанные ниже этапы.

1. Запись всех энергетически возможных элементарных стадий образования и гибели частиц $A(i)$ с учетом законов сохранения энергии, массы и элементного состава.

2. Предварительный расчет и оценка скоростей отдельных стадий с использованием найденных экспериментально свойств плазмы (концентраций заряженных частиц, их функций распределения по скоростям и т. д.), а также известных (измеренных или рассчитанных) сечений или констант скоростей этих стадий. Сравнение результатов расчета со скоростью одной выбранной стадии, для которой есть наиболее надежные экспериментальные данные. Исключение из анализа стадий, скорости которых очень малы. (Те стадии, скорости которых не удается оценить из-за отсутствия необходимых сведений, исключать из анализа нельзя).

3. Составление из выбранных стадий различных вариантов механизма, расчет по ним концентраций частиц A_i и сравнение с экспериментально измеренными с одновременным подбором констант скоростей отдельных стадий с целью наилучшего описания экспериментальных данных.

Вариант механизма можно считать вероятным, если он в пределах суммарной погрешности эксперимента и расчета описывает экспериментальные данные во всем исследованном диапазоне параметров.

4. Выбор из вероятных механизмов, которых может быть несколько, наиболее вероятного путем сопоставления полученных

в процессе анализа значений констант скоростей с самыми надежными известными данными, либо путем сравнения вероятных вариантов механизма образования и гибели частиц A_i с механизмами для частиц других видов, но в которых существенную роль играют частицы A_i.

Если такой механизм выбрать не удастся, возможно планирование дальнейших экспериментов с изменением диапазона параметров плазмы или с применением специальных методов исследований. Могут быть использованы методы классической кинетики: метод малых добавок, избирательно влияющих на концентрации тех или иных компонентов, применение стабильных и нестабильных изотопов и т. д. Однако надо иметь в виду, что такие методы, как метод малых добавок, могут приводить к изменениям макроскопических параметров плазмы, уменьшая тем самым надежность получаемых результатов.

§ 9. Методы получения и исследования неравновесной плазмы

Установки для исследований плазмохимических процессов включают генератор плазмы, устройства для измерений физических параметров плазмы и для получения информации о химическом составе плазмы.

В качестве генератора плазмы используется тлеющий разряд постоянного тока, высокочастотный разряд ($1 \div 50$ МГц) с индукционным или емкостным возбуждением и разряд сверхвысокой частоты ($2 \div 9$ ГГц) рис. 81.

Тлеющий разряд (рис. 81, *а*) возбуждается при приложении высокого напряжения (от нескольких сотен до нескольких тысяч вольт) постоянного тока между электродами при давлении от 1 до 14^4 Па. Возникающее при

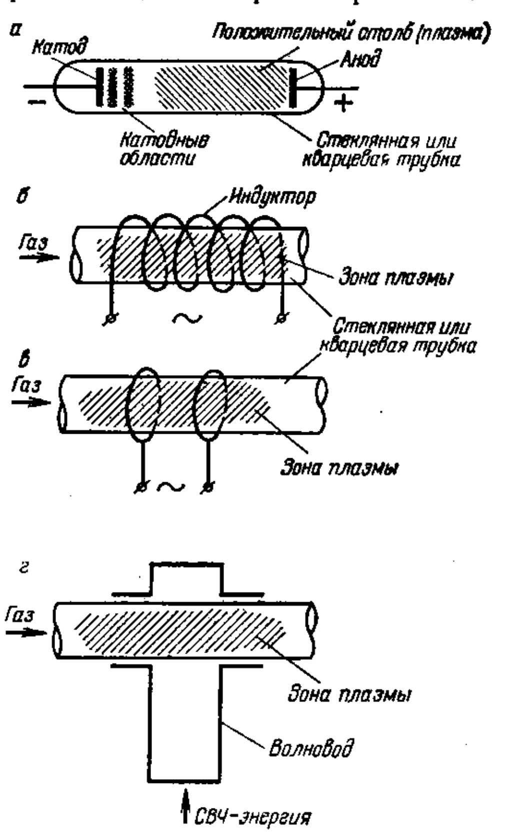


Рис. 81. Генераторы неравновесной плазмы:

а — тлеющий разряд; *б* — высокочастотный индукционный разряд; *в* — высокочастотный емкостной разряд; *г* — сверхвысокочастотный разряд.

этом свечение имеет слоистую структуру и разделяется на катодные области и примыкающий к аноду положительный столб. Последний и представляет собой частично ионизованный газ — плазму.

Для зажигания высокочастотного разряда напряжение от генератора высокой частоты подается на катушку, схватывающую стеклянную или кварцевую трубку, или на внешние кольцевые электроды. Возникающая при зажигании разряда зона плазмы расположена в основном внутри катушки или между электродами. Это — плазма соответственно индукционного и емкостного высокочастотных разрядов (рис. 81, *б*, *в*).

Для возбуждения разряда сверхвысокой частоты трубку (чаще всего кварцевую) помещают в волновод, вдоль которого распространяются электромагнитные волны от сверхвысокочастотного генератора (рис. 81, *г*).

Свойства плазмы при всех указанных способах возбуждения в общих чертах одинаковы. Выбор генератора плазмы определяется конкретной задачей и практическими удобствами.

К основным физическим параметрам плазмы, знание которых необходимо для исследований плазмохимических процессов, относятся концентрации электронов и ионов, функции распределения электронов по скоростям и их средние энергии, напряженность электрического поля, температура газа.

Концентрации электронов, их энергетическое распределение, а также напряженность поля в плазме чаще всего измеряют с помощью электрических зондов. Для измерений концентрации электронов используют также метод сверхвысокочастотного резонатора. Сведения о температуре газа получают термопарным или другим контактным методом, а также — спектральными методами. Химический состав плазмы изучают с помощью спектральных, масс-спектрометрических методов, метода ЭПР, хроматографии, химического титрования.

При исследовании плазмохимических гетерогенных реакций применяют также различные методы контроля процессов в конденсированной фазе.

Выражаю глубокую признательность докт. хим. наук Л. С. Полаку за обсуждение и советы.

ГЛАВА XIII

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

§ 1. Общие сведения о катализе

Катализом называется изменение скорости химической реакции под действием веществ, которые в результате реакции оказываются химически неизменными. Эти вещества называются *катализаторами*.

Таблица 35. Действие различных катализаторов при 60,5° С на реакцию паральдегид ⇄ альдегид

Катализатор	Содержание катализатора в системе	Увеличение объема при достижении равновесия
SO_2	0,002	8,19
	0,068	8,34
	0,079	8,20
$ZnSO_4$	2,7	8,13
HCl	0,13	8,15
$(COOH)_2$	0,52	8,27
H_3PO_4	0,54	8,10
		Среднее 8,19

Скорость химической реакции под действием катализаторов может или возрастать, или падать. В первом случае катализ называется положительным, во втором случае — отрицательным.

Количество катализатора, необходимое для изменения скорости реакции, всегда очень невелико. Опыт показывает, что, например, для заметного изменения скорости окисления сульфита натрия кислородом воздуха в водном растворе достаточно присутствия 10^{-13} моль $CuSO_4$ в литре раствора. В первом приближении скорость химической реакции изменяется прямо пропорционально концентрации катализатора.

Как будет показано, катализатор принимает участие в самом химическом процессе. Он участвует в промежуточных стадиях реакции, выделяясь к концу реакции вновь в химически неизмененном виде. Поэтому твердые катализаторы в результате реакции часто из крупнокристаллической формы переходят в мелкокристаллическую. Кристаллический диоксид марганца, являющийся катализатором разложения бертолетовой соли, после реакции превращается в мелкий порошок.

Учитывая сказанное, катализ можно определить как изменение числа и характера элементарных стадий, из которых слагается химический процесс, под действием катализатора.

Катализатор в случае обратимой реакции не смещает положения равновесия: константа скорости прямой и обратной реакций в присутствии катализатора изменяется в одинаковое число раз. Так, при 350 °С разлагается 19 % HI независимо от присутствия катализатора.

В табл. 35 показано, что равновесие реакции паральдегид ⇄ альдегид остается неизменным независимо от природы катализатора и его количества.

Если бы катализатор смещал положение равновесия, то мы смогли бы получить работу без наличия разности температур в системе. Проводя сначала процесс в прямом направлении при условии, что катализатор смещает положение равновесия в сторону образования конечных продуктов, мы получили бы их в большем

количестве, чем в отсутствие катализатора. Удалив катализатор, мы бы дали возможность лишнему количеству конечных продуктов вновь превратиться в исходные вещества, т. е. система пришла бы в состояние равновесия, характерное для того случая, когда катализатор отсутствует.

Таким образом, вводя и выводя катализатор и, следовательно, циклически повторяя реакцию перехода из одного состояния равновесия в другое, можно было бы за счет химической реакции неограниченно получать работу при отсутствии разности температур в системе. Сделанное допущение приводит к возможности существования вечного двигателя второго рода, т. е. противоречит второму закону термодинамики.

Действие каждого катализатора специфично: он изменяет скорость только одной реакции или группы определенных реакций. Например, в присутствии оксида алюминия этанол разлагается на воду и этилен, а в присутствии меди — на ацетальдегид и водород.

Реакции, в которых катализатором являются исходные или конечные продукты, называются *автокаталитическими*.

Каталитические реакции по фазовому составу участников и катализатора, а не по существу механизма процесса удобно разделить на гомогенные и гетерогенные. Если все участники (исходные и конечные продукты) и сам катализатор находятся в одной фазе, такие реакции называют гомогенными; если же участники реакции и катализатор находятся в разных фазах, реакции называют гетерогенными. Ниже мы подробно рассмотрим оба типа реакций.

Катализ играет очень большую роль в природе и технике. Подбирая соответствующим образом катализаторы, можно вести процессы в нужном направлении с желаемой скоростью.

ГОМОГЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

§ 2. Промежуточные стадии в гомогенном катализе

Примером гомогенных каталитических реакций являются этерификация и омыление сложных эфиров, катализируемые кислотами, разложение пероксида водорода под действием ионов в растворе, инверсия сахарозы и мутаротация глюкозы в присутствии кислот и оснований, полимеризация олефинов в жидкой фазе под действием серной кислоты, полимеризация олефинов в жидкой или паровой фазе под действием трифторида бора и фторида водорода, алкилирование парафинов или бензола олефинами в присутствии трифторида бора или фторида водорода и др. Очень широко распространены гомогенные каталитические реакции в природе. Синтез белков и обмен веществ в биологических объектах совершаются в присутствии биокатализаторов, получивших название *ферментов, или энзимов.*

Химические процессы, как было показано в гл. IV, обычно идут через промежуточное активное состояние. В случае гомогенных каталитических реакций таким переходным состоянием является образование промежуточного соединения, чаще всего соединения одного из исходных веществ с катализатором. Хотя экспериментальное обнаружение промежуточных веществ задача очень трудная, в некоторых случаях их образование все же установлено. Так, реакция окисления фосфористой кислоты персульфатом калия

$$H_3PO_3 + K_2S_2O_8 + H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + K_2SO_4 + H_2SO_4$$

ускоряется в присутствии HI. Бесцветный раствор в течение реакции окрашивается в бурый цвет, свидетельствующий об образовании иода, а к концу реакции раствор вновь становится бесцветным. Это объясняется протеканием реакции в две стадии: образования активного промежуточного вещества, которым в данном случае является иод

$$K_2S_2O_8 + 2HI \longrightarrow I_2 + H_2SO_4 + K_2SO_4$$

и реакции регенерации катализатора HI и образования фосфорной кислоты

$$H_3PO_3 + H_2O + I_2 \longrightarrow 2HI + H_3PO_4$$

Другим примером реакции, идущей через промежуточные стадии, является окисление тиосульфат-иона пероксидом водорода в кислой среде

$$2S_2O_3^{2-} + H_2O_2 + 2H^+ \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2H_2O$$

катализируемое ионами I^-. Эта реакция идет в три стадии с образованием двух промежуточных веществ IO^- и I_2 по следующим уравнениям:

$$I^- + H_2O_2 \longrightarrow IO^- + H_2O$$

$$I^- + IO^- + 2H^+ \longrightarrow I_2 + H_2O$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

Ускорение процесса при участии катализатора в большинстве случаев происходит за счет меньшей энергии активации образования активированного комплекса с катализатором по сравнению с энергией активации образования активированного комплекса без катализатора.

Рассмотрим для примера изменение потенциальной энергии бимолекулярной реакции, проходящей в отсутствие катализатора по схеме

$$A + B \longrightarrow AB^{\neq} \longrightarrow C + \ldots$$

В присутствии ускоряющего катализатора К реакция протекает по схеме:

1) образование промежуточного продукта АК в результате обратимого взаимодействия между катализатором и одним из исходных веществ:

$$A + K \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AK$$

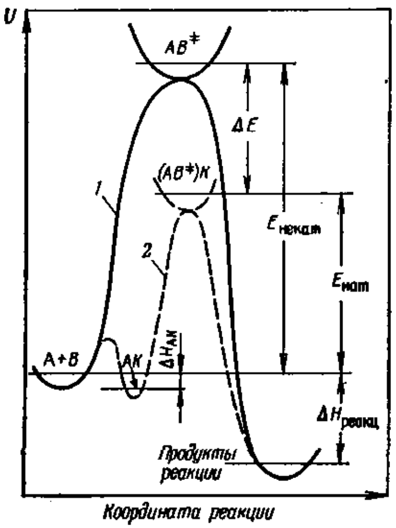


Рис. 82. Потенциальные кривые для некаталитического (*1*) и гомогенного каталитического (*2*) процессов.

2) образование активированного комплекса в результате взаимодействия образовавшегося промежуточного продукта со вторым компонентом реакции:

$$AK + B \xrightarrow{k_3} (AB^{\ddagger})\,K$$

Активированный комплекс

3) образование конечных продуктов и регенерация катализатора:

$$(AB^{\ddagger})K \xrightarrow{k_4} K + C + \ldots$$

Для некаталитического процесса изменение потенциальной энергии в ходе реакции имеет уже известный (см. гл. IV, рис. 37) вид. В каталитическом процессе вначале происходит образование промежуточного вещества, в результате чего потенциальная энергия системы будет отличаться от исходного состояния на теплоту образования вещества АК; затем образуется активированный комплекс $(AB^{\ddagger})K$ (энергия которого соответствует высоте потенциального барьера), после чего распад $(AB^{\ddagger})K$ приводит к конечному состоянию по энергии, совпадающему с таковым для некаталитического процесса. Если переход от активированного комплекса в отсутствие катализатора к активированному комплексу, возникающему в ходе каталитического процесса, является экзотермическим, т. е.

$$AB^{\ddagger} + K \longrightarrow (AB^{\ddagger})K + \Delta H$$

(где $\Delta H < 0$), то энергия активации каталитического процесса будет на ΔE меньше энергии активации процесса, протекающего в отсутствие катализатора.

Схема, иллюстрирующая снижение энергии активации при каталитическом процессе, изображена на рис. 82.

При условии, что порядки предэкспоненциальных множителей близки, реакция в присутствии катализатора ускорится в

$$\exp(-E_{кат}/RT)/\exp(-E_{некат}/RT) = \exp(\Delta E/RT)$$

раз ($\Delta E = E_{некат} - E_{кат}$)

Энергия активации при использовании активных катализаторов снижается по сравнению с энергией активации процесса, протекающего в отсутствие катализатора, примерно на 40 кДж/моль и больше. Поэтому при температуре 300 К скорость каталитической реакции больше скорости реакции в отсутствие катализатора в $\exp(10\,000/2\cdot 300) \approx 2{,}5\cdot 10^{8}$ раз.

Приведенное рассуждение справедливо, вообще говоря, для случая, когда конфигурация активированного комплекса относительно исходных молекул не претерпевает изменений при переходе от процесса, протекающего в отсутствие катализатора, к каталитическому процессу. В более общих случаях могут быть отклонения, но обязательным для положительного каталитического процесса является снижение потенциальной энергии активированного комплекса. Таким образом, образование активированного комплекса с участием катализатора из активированного комплекса, возникающего в ходе реакции и в отсутствие катализатора, должно быть экзотермическим процессом. В противном случае будет иметь место отрицательный катализ.

§ 3. Общая схема расчета кинетики гомогенных каталитических реакций

Для представленной в § 2 схемы каталитической реакции легко вывести уравнение, определяющее скорость ее протекания. Согласно теории активированного комплекса скорость реакции определяется скоростью его распада на конечные продукты

$$\partial[c]/\partial t = k_4\,[(AB^{\ddagger})K] \quad (1)$$

Концентрацию активированного комплекса $(AB^{\ddagger})K$ можно найти следующим образом. Спустя некоторое время после начала процесса, согласно принципу стационарности, скорость образования активированного комплекса будет составлять

$$\partial[AB^{\ddagger}]K/\partial t = k_3\,[AK]\,[B] - k_4\,[(AB^{\ddagger})K] = 0 \quad (2)$$

откуда

$$[(AB^{\ddagger})K] = \frac{k_3}{k_4}\,[AK]\,[B] \quad (3)$$

Так как реакция образования промежуточного продукта АК обратима, согласно принципу стационарности имеем

$$\partial[AK]/\partial t = k_1\,[A]\,[K] - k_2\,[AK] - k_3\,[AK]\,[B] = 0 \quad (4)$$

откуда находим

$$[AK] = k_1\,[A]\,[K]/(k_2 + k_3\,[B]) \quad (5)$$

Подставляя (5) в (3) и полученное выражение в (1), находим

$$\frac{\partial[c]}{\partial t} = \frac{k_1 k_3\,[A]\,[B]}{k_2 + k_3\,[B]}\,[K] \quad (6)$$

Из уравнения (6) видно, что скорость реакции оказывается прямо пропорциональной концентрации катализатора, что хорошо согласуется с опытом.

Если константа скорости распада промежуточного вещества на исходные продукты значительно превышает константу скорости образования активированного комплекса, т. е. $k_2 \gg k_3$, то

$$\frac{\partial[c]}{\partial t} = \frac{k_1 k_3}{k_2}\,[A]\,[B]\,[K] \quad (7)$$

Скорость реакции оказывается прямо пропорциональной концентрации катализатора и реагирующих веществ. Промежуточное вещество при этом называется «промежуточным веществом Аррениуса».

Если же, наоборот, константа скорости образования активированного комплекса много больше константы скорости распада промежуточного вещества, т. е. $k_2 \ll k_3$, то все количество промежуточного вещества превращается в конечные продукты, а скорость реакции, как видно из выражения (6), оказывается прямо пропорциональной концентрации того исходного вещества, которое взаимодействует с катализатором, образуя промежуточное вещество:

$$\partial [c]/\partial t = k_1 [A] [K]$$

В этом случае промежуточное вещество носит название «промежуточного вещества Вант-Гоффа».

В разобранном выше примере окисления тиосульфата пероксидом водорода в присутствии иона IO^- — последний является промежуточным веществом Вант-Гоффа. Если же в качестве катализатора этой реакции взять молибденовую кислоту, реакция идет в другом направлении; конечными продуктами ее являются сульфат-ион и вода

$$4H_2O_2 + S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2SO_4^{2-} + 2H^+ + 3H_2O$$

Реакция проходит по следующим стадиям:

$$MoO_4^{2-} + 4H_2O_2 \longrightarrow MoO_8^{2-} + 4H_2O$$
$$MoO_8^{2-} + S_2O_3^{2-} + H_2O \longrightarrow 2SO_4^{2-} + 2H^+ + MoO_4^{2-}$$

причем MoO_8^{2-} является промежуточным веществом Аррениуса.

§ 4. Распад пероксида водорода

Распад пероксида водорода в водном растворе (так называемый каталазный процесс) ускоряется многими ионами, например Fe^{2+}, Fe^{3+}, $Cr_2O_7^{2-}$, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-} и др.

На примере этой реакции Е. Н. Шпитальским в 1926 г. были сформулированы основные положения теории промежуточных соединений в гомогенном катализе.

1. Катализатор образует с реагирующим веществом реакционноспособное неустойчивое промежуточное соединение.

2. Образование промежуточного соединения является относительно быстро протекающим обратимым процессом.

3. Неустойчивое промежуточное соединение относительно медленно распадается на продукты реакции и молекулу катализатора.

4. Общая скорость процесса пропорциональна концентрации промежуточного продукта.

Если образование промежуточного продукта выразить уравнением

$$nA + K \rightleftharpoons M$$

(где A — молекула исходного вещества; K — молекула катализатора; M — молекула промежуточного вещества), то константа равновесия между исходным и промежуточным веществами будет равна

$$K_c = [M]/\{[A]^n ([K] - [M])\}$$

где [K] — исходная концентрация катализатора.

Отсюда

$$[M] = K_c [A]^n [K]/(1 + K_c [A]^n)$$

Поскольку скорость процесса в целом определяется скоростью распада промежуточного вещества

$$M \xrightarrow{k_{расп}} \text{Конечные продукты} + K$$

получим

$$-\frac{\partial [A]}{\partial t} = k_{расп} [M] = \frac{k_{расп} K_c [A]^n [K]}{1 + K_c [A]^n} \quad (8)$$

Итак, во-первых, скорость реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора, во-вторых, порядок процесса — дробный, лежащий между нулевым и n-ным. Действительно, если $K_c [A]^n \gg 1$ (равновесие сдвинуто в сторону образования промежуточного продукта), формальный порядок равен нулевому по исходному веществу:

$$-\partial [A]/\partial t = k_{расп} [K]$$

Если $K_c [A]^n \ll 1$ (равновесие сдвинуто в сторону исходных веществ)

$$-\partial [A]/\partial t = k_{расп} K_c [A]^n [K]$$

порядок реакции по исходному веществу будет равен n.

Для реакции разложения пероксида водорода, катализируемого ионами $Cr_2O_7^{2-}$, было обнаружено, что при изменении температуры процесса от 0 до 56 °C определенный экспериментально порядок реакции изменяется от нулевого до второго. В этом случае образование промежуточного продукта является экзотермической реакцией второго порядка по пероксиду:

$$2H_2O_2 + Cr_2O_7^{2-} \rightleftharpoons Cr_2O_9^{2-} + 2H_2O$$

с тепловым эффектом $\Delta H = -11{,}4$ кДж/моль. Согласно уравнению (8) кинетическое уравнение будет иметь вид

$$\frac{\partial [H_2O_2]}{\partial t} = k_{расп} [Cr_2O_9^{2-}] = \frac{k_{расп} K_c [Cr_2O_7^{2-}] [H_2O_2]^2}{1 + K_c [H_2O_2]^2} \quad (9)$$

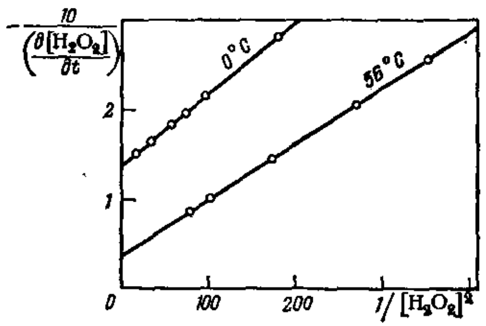


Рис. 83. Графическая проверка уравнения (12) для распада H_2O_2, катализируемого ионами $Cr_2O_7^{2-}$ (по данным Н. И. Кобозева и Э. Е. Гальбрайха).

Согласно термодинамике для стандартного состояния константа равновесия

$$K_c = \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta U^\circ}{RT}\right) \qquad (10)$$

Подставляя (10) в (8), получим

$$-\frac{\partial[H_2O_2]}{\partial t} = k_{расп}\left\{\frac{\exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta U^\circ}{RT}\right)[H_2O_2]^2}{1+\exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta U^\circ}{RT}\right)[H_2O_2]^2}\right\}[Cr_2O_7^{2-}] \qquad (11)$$

Из этого уравнения видно, что если образование активного промежуточного продукта идет по экзотермической реакции ($\Delta U^\circ < 0$) то с увеличением температуры знаменатель уменьшается, стремясь к единице, и порядок реакции увеличивается, стремясь в данном случае ко второму. С понижением температуры порядок всегда будет стремиться к нулевому.

Хотя порядок реакции и изменяется с изменением температуры и соответственно опытные данные не могут быть охвачены единым простым кинетическим уравнением с целочисловым порядком, уравнение (9) описывает кинетику реакции во всем изученном интервале от 0 до 56 °С.

Взяв обратное значение скорости, получим

$$-\frac{1}{\partial[H_2O_2]/\partial t} = \frac{1}{k_{расп}K_c[Cr_2O_7^{2-}]}\cdot\frac{1}{[H_2O_2]^2} + \frac{1}{k_{расп}[Cr_2O_7^{2-}]} \qquad (12)$$

Это уравнение доступно опытной проверке, так как в случае его справедливости величина $-1/(\partial[H_2O_2]/\partial t)$ является линейной функцией величины $1/[H_2O_2]^2$. На рис. 83 изображена эта зависимость для крайних температурных точек 0 и 56 °С. Как видно, опытные данные хорошо согласуются с уравнением (12) при этих крайних температурах. Из углового коэффициента этих прямых и отрезка на оси ординат может быть найдена константа равновесия и скорости распада промежуточного продукта (табл. 36).

Наиболее полная проверка теории промежуточных соединений была проведена Н. И. Кобозевым на примере распада H_2O_2 в присутствии MoO_4^{2-}. Ему удалось выделить два промежуточных продукта: желтый пермолибдат Na_2MoO_6, образующийся по уравнению

$$2H_2O_2 + MoO_4^{2-} \rightleftarrows MoO_6^{2-} + 2H_2O$$

Таблица 36. Кинетические и термодинамические данные о реакции распада пероксида водорода в присутствии бихромат-ионов

t, °С	$k_{расп}$	K_c	$\Delta F^\circ = -2{,}303RT\lg K_c$, Дж/моль
0	0,43	132	−11 300
25	4,5	111	−11 700
35	7,4	100	−11 300
56	52	65	−10 000
			Среднее −11 075

и красный пермолибдат Na_2MoO_8

$$4H_2O_2 + MoO_4^{2-} \rightleftarrows MoO_8^{2-} + 4H_2O$$

Оба эти вещества кинетически неустойчивы, причем скорость распада красного пермолибдата

$$MoO_8^{2-} \longrightarrow MoO_4^{2-} + 2O_2$$

в 4,5 раза больше скорости распада желтого

$$MoO_6^{2-} \longrightarrow MoO_4^{2-} + O_2$$

Дальнейшее изучение показало, что эта сравнительно простая схема осложняется еще двумя процессами; во-первых, красный пермолибдат претерпевает побочный частичный распад до желтого

$$MoO_8^{2-} \longrightarrow MoO_6^{2-} + O_2$$

и, во-вторых, желтый пермолибдат, взаимодействуя с катализатором, дает еще один промежуточный продукт

$$MoO_6^{2-} + MoO_4^{2-} \longrightarrow 2MoO_5^{2-}$$

который кинетически является достаточно устойчивым.

Совокупность реакций промежуточных продуктов, возникающих при разложении H_2O_2 в присутствии MoO_4^{2-}, можно изобразить следующей схемой:

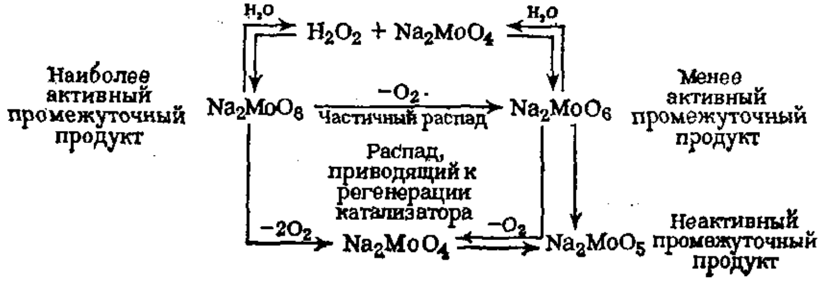


Таблица 37. Промежуточные продукты гомогенного каталитического распада пероксида водорода

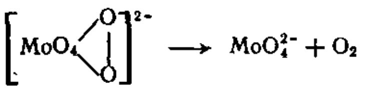
Катализатор	Промежуточный продукт		Катализатор	Промежуточный продукт	
	активная форма	неактивная форма		активная форма	неактивная форма
MoO_4^{2-}	MoO_8^{2-}, MoO_6^{2-}	MoO_5^{2-}	WO_4^{2-}	WO_8^{2-}	WO_5^{2-}
$Cr_2O_7^{2-}$	$Cr_2O_9^{2-}$	не обнаружена	Fe^{3+}	Fe_2O_5	Fe_2O_2

Аналогичные соотношения были найдены и для других катализаторов (табл. 37).

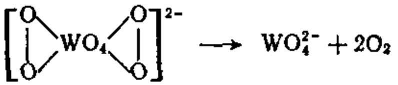
Во всех случаях, кроме распада с ионом трехвалентного железа в качестве катализатора, активные промежуточные продукты содержат четное количество избыточных атомов кислорода по сравнению с катализатором, а неактивные — нечетные (один). Это происходит потому, что промежуточный продукт, обладающий одним избыточным атомом, может разложиться только по бимолекулярному механизму, например

$$MoO_5^{2-} + MoO_5^{2-} \longrightarrow 2MoO_4^{2-} + O_2$$

а для промежуточных продуктов, содержащих четное число атомов кислорода, появляется кинетически более вероятная возможность внутримолекулярной рекомбинации по мономолекулярному пути, например

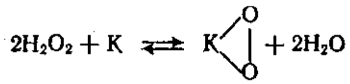


или



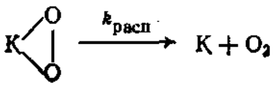
Учет образования неактивного продукта при расчете скорости распада пероксида водорода был сделан Н. И. Кобозевым (1941), предложившим следующую схему.

Первая стадия каталазного процесса — образование активного циклического и неактивного K=O промежуточных продуктов:



$$H_2O_2 + K \rightleftarrows K{=}O + H_2O$$

Заключительная стадия — внутримолекулярная рекомбинация активного промежуточного продукта с регенерацией катализатора



Если обозначить через M_1 неактивный промежуточный продукт, через M_2 — активный промежуточный продукт, а K_{M_1} и K_{M_2} — соответствующие константы равновесия, то, пользуясь законом действующих масс, получим *:

$$[M_1] = \frac{K_{M_1}[H_2O_2][K]}{1 + K_{M_1}[H_2O_2] + K_{M_2}[H_2O_2]^2} \quad (13)$$

$$[M_2] = \frac{K_{M_2}[H_2O_2]^2[K]}{1 + K_{M_1}[H_2O_2] + K_{M_2}[H_2O_2]^2} \quad (14)$$

где [K] — исходное количество катализатора.

Отсюда общее кинетическое уравнение распада пероксида при условии, что лимитирующей стадией является процесс разложения активного промежуточного вещества, будет иметь вид

$$-\frac{\partial [H_2O_2]}{\partial t} = k_{расп}\frac{K_{M_2}[H_2O_2]^2[K]}{1 + K_{M_1}[H_2O_2] + K_{M_2}[H_2O_2]^2} \quad (15)$$

В предельных случаях оно может переходить в кинетически более простые формы. Например, при

$$K_{M_2}[H_2O_2]^2 \ll 1 \gg K_{M_1}[H_2O_2] \quad (16)$$

получается уравнение второго порядка

$$-\partial[H_2O_2]/\partial t = k_{расп}K_{M_2}[H_2O_2]^2[K] \quad (17)$$

при

$$1 \ll K_{M_2}[H_2O_2]^2 \gg K_{M_1}[H_2O_2] \quad (18)$$

уравнение нулевого порядка

$$-\partial[H_2O_2]/\partial t = k_{расп}[K] \quad (19)$$

при

$$1 \ll K_{M_1}[H_2O_2] \gg K_{M_2}[H_2O_2]^2 \quad (20)$$

уравнение первого порядка

$$-\frac{\partial [H_2O_2]}{\partial t} = k_{расп}\frac{K_{M_2}}{K_{M_1}}[H_2O_2][K] \quad (21)$$

Таким образом, целочисловые порядки в гомогенном катализе являются не правилом, а исключением. Реальный процесс имеет дробный порядок, а в только что разобранной схеме — любой между нулевым и вторым.

* Действительно,

$$K_{M_1} = [M_1]/[H_2O_2]([K] - [M_1] - [M_2])$$

$$K_{M_2} = [M_2]/[H_2O_2]^2([K] - [M_1] - [M_2])$$

Решая совместно эти два уравнения, получаем (13) и (14).

Экспериментальную проверку общего кинетического уравнения распада пероксида удобно вести, несколько изменив запись уравнения:

$$-\frac{1}{\partial [H_2O_2]/\partial t} = \frac{1}{k_{расп}K_{M_2}[K]}\cdot\frac{1}{[H_2O_2]^2} + \frac{K_{M_1}}{k_{расп}K_{M_2}}\cdot\frac{1}{[H_2O_2]} + \frac{1}{k_{расп}[K]} \quad (22)$$

На примере реакции распада пероксида водорода можно наблюдать еще один интересный, но теоретически не вполне ясный эффект. Н. Н. Петин с сотр. обнаружили, что иногда при совместном действии двух катализаторов кинетический эффект намного превышает сумму эффектов для реакции с отдельно взятыми катализаторами. Так, в слабокислой среде $CuSO_4$ не катализирует распад H_2O_2; Na_2MoO_4 дает слабый эффект; совместное же их применение резко повышает скорость реакции, которая увеличивается пропорционально увеличению концентрации каждого из катализаторов. В реакционной смеси образуется несколько промежуточных продуктов: молибдат образует персоединения, $CuSO_4$ дает не менее двух промежуточных продуктов; кроме того, образуются еще общие промежуточные продукты, представляющие собой пероксиды и состоящие из смешанных молибденовомедных персоединений. Кинетический анализ подобных случаев достаточно сложен и мы его рассматривать не будем.

Разложение пероксида водорода в водном растворе в присутствии галогенидов идет по схеме «компенсирующих реакций»:

Восстановленный катализатор + $H_2O_2 \rightarrow$ Окисленный катализатор
Окисленный катализатор + $H_2O_2 \rightarrow$ Восстановленный катализатор + O_2.

Суммарная реакция записывается следующим образом:

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2.$$

Например, разложение пероксида водорода в водных растворах в присутствии иодистого водорода протекает в результате компенсирующих реакций:

$$2H^+ + 2I^- + H_2O_2 \longrightarrow I_2 + 2H_2O \quad (а)$$

$$I_2 + H_2O_2 \longrightarrow 2I^- + 2H^+ + O_2 \quad (б)$$

Скорость образования иода по реакции (а) хорошо описывается уравнением

$$\partial[I_2]/\partial t = k_1[H_2O_2][I^-][H^+] + k_1'[H_2O_2][I^-] \quad (23)$$

При концентрации кислоты больше 0,01 н. второе слагаемое становится больше первого, и первым можно пренебречь.

Скорость реакции (б) хорошо описывается уравнением

$$-\frac{\partial [I_2]}{\partial t} = \frac{[H_2O_2][I_2]}{[H^+][I^-]}\left(k_2 - \frac{k_2'}{[H^+]}\right) \quad (24)$$

Полученные на основании опытных данных кинетические уравнения показывают, что механизм разложения пероксида водорода сложнее, чем это выражено уравнениями (а) и (б), хотя наличие этих реакций не вызывает никакого сомнения.

Наблюдающаяся кинетика реакций (а) может быть объяснена последовательностью стадий:

$$H_2O_2 + I^- \xrightarrow{k_1'} OI^- + H_2O \quad \text{(медленная)}$$

$$OI^- + H^+ \rightleftarrows HOI$$

$$HOI + I^- + H^+ \longrightarrow H_2O + I_2 \quad \text{(быстрая)}$$

Первые две реакции в сумме дают реакцию третьего порядка:

$$H_2O_2 + H^+ + I^- \xrightarrow{k_1} HOI + H_2O \quad \text{(медленная)}$$

Так как скорость реакции образования иода должна лимитироваться скоростью наиболее медленных реакций, учет этого обстоятельства приводит к уравнению (23).

Реакция (б), в которой участвует галоген, также протекает через ряд промежуточных стадий:

$$I_2 + H_2O \overset{k_{гидр}}{\rightleftarrows} HOI + H^+ + I^-$$

$$HOI \overset{K_a}{\rightleftarrows} H^+ + OI^-$$

$$OI^- + H_2O_2 \xrightarrow{k_3} I^- + H_2O + O_2$$

Последняя реакция является наиболее медленной, поэтому скорость реагирования иода определится скоростью этой реакции, т. е.

$$-\partial[I_2]/\partial t = k_3[OI^-][H_2O_2] \quad (25)$$

Пользуясь константами равновесия K_a и $K_{гидр}$ (в последнюю входит концентрация воды), можно найти концентрации иона OI и иодноватистой кислоты HOI. Подставляя найденную таким образом концентрацию OI^- в выражение (25), придем к выражению (24), где $k_2' = k_3K_aK_{гидр}$.

Поскольку прямых данных, устанавливающих природу промежуточных частиц и скорость их образования и исчезновения, нет, предлагаемые механизмы являются гипотетическими. В их пользу говорит хорошее согласие получаемых уравнений кинетики с опытом. Однако не исключено, что к уравнениям такого же типа можно прийти, рассматривая иные механизмы протекания процесса.

Возможно, например, образование в ходе реакции окисления за счет электронных переходов свободных радикалов $\cdot OH$ и $HO_2^{\bullet}$. Так, окисление иодида может протекать и по реакциям:

$$I^- + H_2O_2 \longrightarrow I + OH^- + \cdot OH$$

$$I^- + \cdot OH \longrightarrow I + OH^-$$

$$2I \longrightarrow I_2$$

Это механизм реакции окисления иодида пероксидом водорода согласуется с опытными данными, если принять, что определяющей скорость реакции стадией является первая. Для учета влияния водородных ионов на скорость процесса необходимо принять во внимание, что пероксид реагирует с ионом водорода по реакции

$$H_2O_2 + H^+ \rightleftarrows H_3O_2^+$$

Возникающий ион $H_3O_2^+$ реагирует с ионом I^- по реакции

$$I^- + H_3O_2^+ \longrightarrow I + \cdot OH + H_2O$$

При таком механизме окисления иодида нельзя исключить рассмотренные выше реакции образования и иодноватистой кислоты OHI. Кроме того, можно предполагать, что протекает реакция, приводящая к возникновению радикала $HO_2^{\bullet}$ по схеме

$$H_2O_2 \rightleftarrows HO_2^- + H^+$$
$$HO_2^- + I^+ \longrightarrow HO_2\cdot + I$$

Возникший радикал $HO_2\cdot$ может вступать в реакции

$$HO_2\cdot + I \longrightarrow H^+ + I^- + O_2$$
$$HO_2\cdot + H_2O_2 \longrightarrow O_2 + H_2O + \cdot OH$$

Положительно заряженные ионы иода возникают по реакции

$$HOI + H^+ \longrightarrow H_2O + I^+$$

Таким образом, число возможных элементарных реакций, из которых складывается реакция разложения пероксида водорода, очень велико: отсутствие же надежных экспериментальных методов обнаружения промежуточных активных частиц приводит к тому, что механизмы реакции являются гипотетическими.

Свободные радикалы могут образовываться и в тех случаях, когда пероксид водорода действует как восстановитель на ионы металлов, находящихся в высшей валентности, и когда действует как окислитель, переводя ионы металлов из низшей валентности в высшую.

Например

$$M^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow M^{2+} + HO_2\cdot + H^+$$

Возникший радикал инициирует цепное разложение пероксида водорода по схеме

$$HO_2\cdot + H_2O_2 \longrightarrow HO\cdot + O_2 + H_2O$$
$$HO\cdot + H_2O_2 \longrightarrow HO_2\cdot + H_2O$$

включающей гидроксильный радикал.

Получающийся при реакции окисления

$$M^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow M^{3+} + OH^- + \cdot OH$$

гидроксильный радикал затем вступает в реакцию с пероксидом водорода, образуя радикал $HO_2^{\bullet}$.

§ 5. Катализ кислотами и основаниями

Многие реакции в растворах ускоряются в присутствии ионов водорода и гидроксила, например, этерификация кислот и спиртов, гидролиз сложных эфиров, инверсия сахаров и др.

Оствальд в 1884 г. нашел правило, согласно которому сила каталитического действия прямо пропорциональна электропроводности кислот. В табл. 38 константы скорости инверсии и гидролиза сопоставлены с электропроводностью для некоторых сильных кислот. Как видно, при близких значениях электропроводности кислот различной природы получаются близкие значения кинетических констант.

Эта закономерность была подтверждена Аррениусом, который, кроме того, установил две новые (солевые эффекты, см. гл. VI, § 4).

Прибавление нейтральной соли, не имеющей общего иона с катализирующей реакцию кислотой, способно увеличивать каталитическое действие. Например, скорость инверсии тростникового сахара в присутствии уксусной кислоты возрастает на 30% при прибавлении 10 % (мол.) NaCl (*первичный солевой эффект*).

Прибавление к катализирующей реакцию кислоте ее соли (согласно классической теории кислот и оснований это должно уменьшать концентрацию ионов водорода) приводит не к уменьшению каталитического эффекта, а в некоторых случаях даже к увеличению (например, при этерификации трихлоруксусной кислоты).

Прежде чем рассматривать механизмы и кинетику гомогенных химических реакций, ускоряемых кислотами и основаниями, напомним определения кислот и оснований.

Согласно определениям, предложенным Бренстедом и Лоури, кислота — это вещество, являющееся донором протона, а основание — вещество, являющееся акцептором протонов. Кислота и основание, связанные уравнением

$$\underset{\text{Кислота}}{HA} \rightleftarrows \underset{\text{Протон}}{H^+} + \underset{\text{Основание}}{A^-}$$

называются *сопряженными*. Протон в растворах обычно соединяется с молекулами растворителя. Если молекулы растворителя не способны ни присоединять, ни отдавать протоны, то растворенное вещество не может проявлять ни кислотных, ни основных свойств. Такой растворитель называется *апротонным*. Вещество только тогда может проявлять кислотные свойства, когда растворитель является акцептором протонов. Такой растворитель называется *протофильным*.

Таблица 38. Каталитическое действие кислот

Кислота	$k_{инв}$	$\sqrt{k_{омыл}}$	Электропроводность кислоты
HCl	24,12	21,87	367
HNO_3	22,06	21,87	363
$HClO_3$	22,78	21,61	355
$C_6H_5SO_3H$	23,94	20,82	326

Раствор кислоты в воде представляет собой систему двух пар сопряженных кислот и оснований

$$\underset{\text{Кислота}}{HA} + \underset{\text{Основание}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Кислота}}{H_3O^+} + \underset{\text{Основание}}{A^-}$$

Одна пара сопряженных кислот и оснований — HA и A^-, другая — H_3O^+ и H_2O.

В водных растворах оснований также имеются две пары сопряженных кислот и оснований

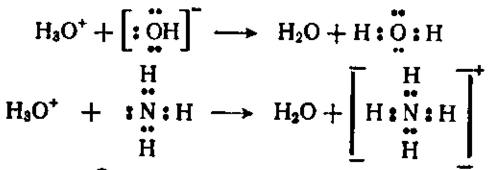
$$\underset{\text{Основание}}{NH_3} + \underset{\text{Кислота}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{Кислота}}{NH_4^+} + \underset{\text{Основание}}{OH^-}$$

Одна пара сопряженных кислот и оснований NH_4^+ и NH_3, другая H_2O и OH^-.

Как видно из этих примеров, вода может выступать и как основание, и как кислота. Вещества, способные отдавать и присоединять протон, называются *амфипротными*. Следовательно, кислотами и основаниями могут быть не только молекулы, но и ионы. Таким образом, в теории Бренстеда — Лоури основным признаком кислоты считается наличие в ее молекуле протона. Эта теория исключает возможность проявления кислотного характера веществами, не содержащими водорода, например $SnCl_4$, BF_3, $AlCl_3$, $ZnCl_2$ и другими, кислотные свойства которых хорошо известны.

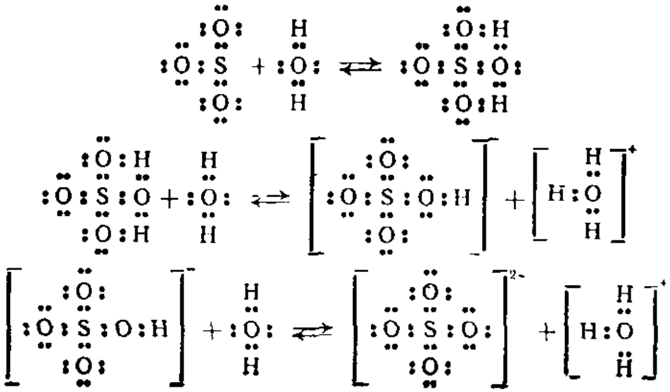
По Льюису, кислота — вещество, способное использовать свободную пару электронов другой молекулы для образования устойчивой электронной оболочки, а основание — вещество, обладающее свободной парой электронов, которая может быть использована для образования устойчивой электронной конфигурации другого атома. Льюисовские кислоты и основания могут и не содержать протонов и, следовательно, являться апротонными. Всякое равновесие, связанное с использованием молекулой свободной электронной пары другой молекулы, следует рассматривать как кислотно-основное.

Связывание протонов основанием по теории Льюиса обусловлено наличием в последнем неподеленной электронной пары:

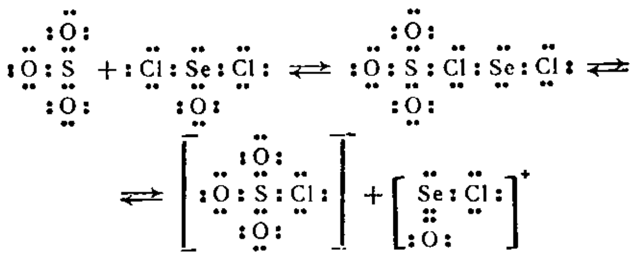


Кислота Основание

При взаимодействии SO_3 и H_2O вода является основанием, так как имеет свободную пару электронов, а серный ангидрид использует эту пару электронов и поэтому является кислотой:



Соединения, получающиеся в результате обобщения пары электронов, могут образовываться, а затем диссоциировать на ионы без участия водорода. Например, взаимодействие хлороксида селена (основание) и серного ангидрида (кислота):



Диссоциация возникшей путем обобщения пары новой молекулы не является обязательным признаком кислотно-основного взаимодействия.

В зависимости от природы катализаторов различают несколько типов катализа кислотами и основаниями.

Каталитические реакции, ускоряемые кислотами, можно разделить на три типа: 1) *специфический кислотный катализ*, при котором активация субстрата осуществляется ионами H_3O^+; 2) *общий кислотный катализ* с активацией субстрата любым донором протонов, кроме H_3O^+, т. е. под действием так называемых обобщенных кислот Бренстеда; 3) *электрофильный катализ*, когда катализаторами являются кислоты Льюиса.

Каталитические реакции, ускоряемые основаниями, также можно разделить на три типа: 1) *специфический основной катализ* с активацией субстрата ионами гидроксила OH^-; 2) *общий основной катализ* с активацией субстрата с помощью любого акцептора протона, кроме OH^-, т. е. катализ, происходящий под действием обобщенных оснований Бренстеда; 3) *нуклеофильный катализ* под действием оснований Льюиса.

Если в каталитической реакции одновременно участвуют бренстедовские кислота и основание, то такую каталитическую реакцию называют реакцией *общего кислотно-основного катализа*; если в реакции одновременно участвуют кислота и основание Льюиса, такую реакцию называют реакцией *электрофильно-нуклеофильного катализа*. Когда общий кислотно-основной или электрофильно-нуклеофильный катализ осуществляется одновременно (синхронно) путем тримолекулярного столкновения, такой механизм называется *пуш-пульным*.

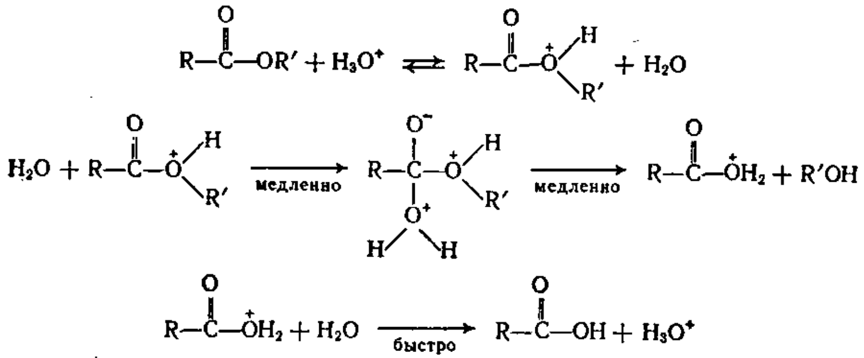
Специфический катализ

Примером специфического кислотного катализа может явиться гидролиз сложных эфиров. В сильнокислых растворах эта реакция ускоряется только ионами гидроксония; выражение для ее скорости имеет вид

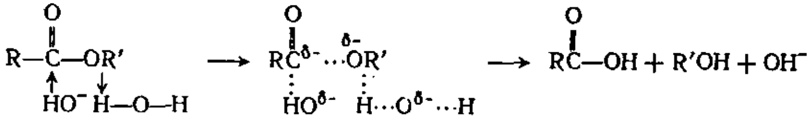
$$w = k_{H^+}[H_3O^+][S] \qquad (26)$$

где [S] — концентрация субстрата, в данном случае сложного эфира.

При кислотном гидролизе протон от иона H_3O^+ быстро переходит к спиртовому атому кислорода, а затем в результате нуклеофильной атаки молекулы воды на карбонильный атом углерода образуется промежуточное вещество ионного типа, которое распадается с образованием спирта и положительно заряженного иона кислоты (типа гидроксония). Последний передает протон молекуле воды. Процесс может быть записан следующим образом:



При специфическом основном катализе в реакции гидролиза сложного эфира в водном растворе происходит нуклеофильная атака иона гидроксила на карбонильный углерод и электрофильная атака молекулы воды на атом кислорода спиртовой группы. Последний процесс является реакцией переноса протона. Схема щелочного гидролиза эфира может быть представлена следующим образом:



Промежуточное соединение в этой реакции можно рассматривать как активированный комплекс. (Буквой δ обозначен частичный заряд.)

Необходимо заметить, однако, что строгого доказательства протекания реакции по указанным схемам нет. Косвенным подтверждением того, что и в кислотном, и в щелочном гидролизе существуют нуклеофильная атака на карбонильный атом углерода и передача протона спиртовому атому кислорода, является влияние электроноакцепторных заместителей в кислотной (R) группе эфира. Так, введение нитрогруппы в кислотную группу эфира увеличивает скорость гидролиза, потому что такой заместитель облегчает атаку нуклеофильного реагента на карбонильный атом углерода. Влияние такого заместителя должно сильнее проявляться в случае щелочного гидролиза, когда нуклеофильная атака осуществляется ионом гидроксила, нежели при кислотном гидролизе, когда нуклеофильная атака осуществляется молекулой воды,

т. е. электрофильные заместители должны сильнее влиять на скорость щелочного гидролиза. Это хорошо согласуется с опытом.

Рассмотренные механизмы не охватывают всех возможных механизмов гидролиза эфиров, но на остальных мы останавливаться не будем.

При специфическом щелочном гидролизе скорость реакции прямо пропорциональна концентрации гидроксильных ионов, т. е.

$$w = k_{OH^-}[OH^-][S] \quad (27)$$

Рассмотрение приведенных схем специфического кислотного катализа показывает, что в промежуточных стадиях процесса происходит присоединение и отщепление протона, а в случае специфического щелочного катализа присоединение гидроксила и его образование за счет передачи протона от воды к субстрату. Таким образом, обе реакции, строго говоря, являются кислотно-основными.

Отличие основного катализа от кислотного состоит в том, что активный промежуточный продукт образуется не при внедрении, а при отрыве протона от субстрата. Иногда он возникает при внедрении гидроксила в реагирующую группу субстрата.

Отнесение реакций к специфическому кислотному или щелочному катализу делается только на основании вида кинетического уравнения, а не на основании детального механизма процесса.

По механизму специфического кислотного катализа протекает реакция инверсии сахарозы, гидролиз ацеталей, гидратация ненасыщенных альдегидов. По механизму специфического основного катализа протекает альдольная конденсация, гидратация альдегидов, гидролиз сложных эфиров.

Общий кислотный и общий основной катализы

Общий кислотный катализ, так же как и специфический, связан с внедрением протона в реагирующую часть молекулы субстрата и с электронной атакой молекулы воды. Отличие от механизма специфического кислотного катализа состоит лишь в том, что донором протона является не H_3O^+, а любая кислота НА Бренстеда. В общем кислотном катализе часто оказывается, что медленной стадией является не распад, а образование катиона SH^+ (S-субстрат). По механизму общего кислотного катализа протекает гидратация и дегидратация альдегидов, гидролиз некоторых эфиров.

Общий основной катализ тоже схематически протекает также, как и специфический. Различие схем (помимо того, что акцептором является не OH^-, а обобщенное основание Бренстеда) обычно сводится только к различию лимитирующих стадий. Для специфического основного катализа характерно быстрое образование и медленный распад промежуточного комплекса, а для общего основного катализа характерен медленный процесс образования промежуточного активного аниона S^-.

Примером общего основного катализа является разложение нитрамида в водном растворе карбоновых кислот

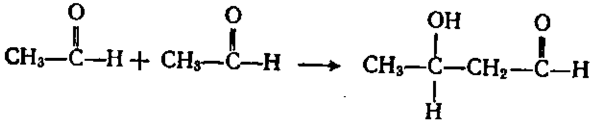
$$NH_2NO_2 \longrightarrow NO_2 + H_2O$$

Скорость этой реакции в широком интервале pH не зависит от концентрации водородных и гидроксильных ионов. Было найдено, что константа скорости этой реакции первого порядка в присутствии уксусной кислоты подчиняется уравнению

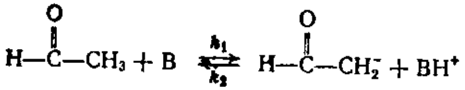
$$k = k_0 + k_1\,[CH_3COO^-] \qquad (28)$$

Примером реакции, которая в зависимости от условий протекает то как специфический, то как общий основный катализ, является реакция альдольной конденсации.

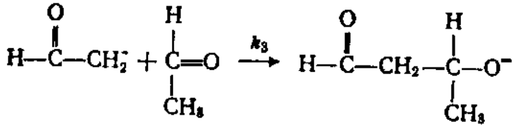
В присутствии основных катализаторов две молекулы ацетальдегида конденсируются с образованием спирта:



Первой стадией этой реакции является передача протона от молекулы ацетальдегида молекуле основания, при этом образуется карбанион



Возникший карбанион реагирует со второй молекулой ацетальдегида



Образующийся ион очень быстро захватывает протон от BH^+ с образованием конечного продукта — альдоля — и регенерацией основания B. Скорость образования альдоля лимитируется скоростью второй стадии, которая является наиболее медленной:

$$\partial\,[\text{альдоль}]/\partial t = k_3\,[CH_3CHO]\,[OCHCH_2^-] \qquad (29)$$

Концентрацию карбаниона $OCHCH_2^-$ можно найти, пользуясь принципом стационарности

$$[OCHCH_2^-] = \frac{k_1\,[CH_3CHO]\,[B]}{k_3\,[CH_3CHO] + k_2\,[BH^+]} \qquad (30)$$

Подставив (30) в (29), находим:

$$\frac{\partial\,[\text{альдоль}]}{\partial t} = \frac{k_1k_3\,[CH_3CHO]^2\,[B]}{k_3\,[CH_3CHO] + k_2\,[BH^+]} \qquad (31)$$

Если

$$k_3\,[CH_3CHO] \gg k_2\,[BH^+]$$

то выражение (31) принимает вид:

$$\partial\,[\text{альдоль}]/\partial t = k_1\,[CH_3CHO]\,[B] \qquad (32)$$

т. е. процесс протекает по механизму общего основного катализа.

Если

$$k_2\,[BH^+] \gg k_3\,[CH_3CHO]$$

то выражение (31) принимает вид

$$\frac{\partial\,[\text{альдоль}]}{\partial t} = \frac{k_1k_3}{k_2}\,\frac{[CH_3CHO]^2\,[B]}{[BH^+]} \qquad (33)$$

Реакция ионизации основания имеет вид

$$B + H_2O \rightleftarrows BH^+ + OH^-$$

Обозначая $K[H_2O] = K_B$ (K — константа равновесия этой реакции), получим

$$K_B = [BH^+]\,[OH^-]/[B] \qquad (34)$$

Находя из (34) величину $[BH^+]$ и подставляя ее в (33), находим

$$\frac{\partial\,[\text{альдоль}]}{\partial t} = \frac{k_1k_3}{k_2K_B}\,[CH_3CHO]^2\,[OH^-] \qquad (35)$$

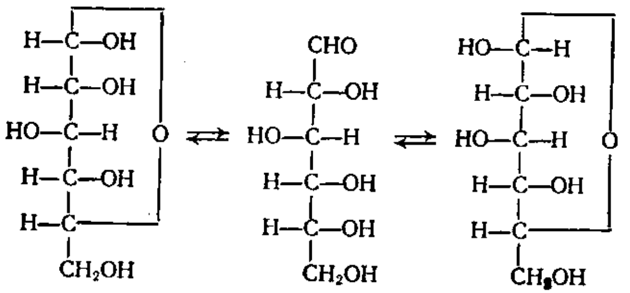
Следовательно, в этом случае реакция протекает по механизму специфического основного катализа. Подобный тип реакции наблюдается и для кетонов. Например, ацетон под действием щелочей образует диацетоновый спирт.

Общий кислотно-основной катализ

Примером общего кислотно-основного катализа является реакция мутаротации глюкозы. Свежеприготовленный раствор D-(+)-глюкозы имеет (согласно Райду) удельное вращение +112°, но это значение с течением времени постепенно уменьшается до +52,6°.

Твердое вещество, раствор которого ведет себя таким образом, имеет температуру плавления 146 °C. Из горячего насыщенного раствора глюкозы можно получить кристаллы с температурой плавления 156 °C. Первоначальное значение удельного вращения этих кристаллов в растворе, равное +19°, затем возрастает до

52,6°. Это явление объясняется существованием двух форм глюкозы, имеющих жесткие циклические структуры:



αD-глюкоза $t_{пл} = 146$ °C

βD-глюкоза $t_{пл} = 156$ °C

Изменение циклической структуры, вследствие которого достигается равновесное значение удельного вращения, протекает через ациклическую форму. Явление изменения удельного вращения называется мутаротацией. Реакция мутаротации протекает как в воде, так и в некоторых органических растворителях. Она ускоряется введением в смесь и кислот, и оснований; в зависимости от их концентрации константа скорости может быть определена следующим эмпирическим уравнением:

$$k = k_0 + k_{H^+}[H_3O^+] + k_{OH^-}[OH^-] \quad (36)$$

В некоторых органических растворителях (пиридине, хлороформе, *м*-крезоле) при полном отсутствии воды мутаротация полностью прекращается. Однако в смеси одной части пиридина с двумя частями *м*-крезола мутаротация протекает в 20 раз быстрее, чем в воде. *м*-Крезол обладает только кислотными свойствами, пиридин только основными, таким образом, для каталитической мутаротации глюкозы необходимо одновременное присутствие и кислоты (донора протонов), и основания (акцептора протонов). Вода может быть и акцептором, и донором протона:

$$\underset{\text{Кислота}}{H_2O} + \underset{\text{Основание}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{Кислота}}{H_3O^+} + \underset{\text{Основание}}{OH^-}$$

поэтому ее каталитическое действие, когда для катализа необходимо одновременное присутствие и основания, и кислоты, понятно.

Предполагают, что вначале протон присоединяется к атому кислорода молекулы α-глюкозы, при этом раскрывается цикл и образуется ионная промежуточная форма, которая превращается в молекулу β-глюкозы путем передачи протона акцептору.

Ионное произведение воды равно

$$K_{H_2O} = [H_3O^+][OH^-] \quad (37)$$

Отсюда можно найти концентрацию $[OH^-]$ и, подставляя ее значение в (36), получаем

$$k = k_0 + k_{H^+}[H_3O^+] + \frac{k_{OH^-}K_{H_2O}}{[H_3O^+]} \quad (38)$$

В кислых растворах

$$k_{H^+}[H_3O^+] \gg \frac{k_{OH^-}K_{H_2O}}{[H_3O^+]}$$

и если $k_{H^+}[H_3O^+] \gg k_0$, то пренебрегая меньшими слагаемыми в (38), получим

$$k = k_{H^+}[H_3O^+] \quad (39)$$

или

$$\lg k = \lg k_{H^+} + \lg [H_3O^+] \quad (40)$$

т. е. в достаточно кислых растворах $\lg k_{H^+}$, линейно зависит от pH, причем тангенс угла наклона этой прямой равен —1.

Для основных растворов выражение (38) с учетом (37) с достаточно хорошим приближением может быть записано в виде

$$k = k_{OH^-}K_{H_2O}/[H_3O^+] \quad (41)$$

Следовательно

$$\lg k = \lg k_{OH^-} - \lg[H_3O^+] = \lg k_{OH^-} + pH \quad (42)$$

т. е. будет наблюдаться линейная зависимость $\lg k$ от pH, причем тангенс угла наклона прямой будет равен +1. При промежуточных значениях pH в выражении (38) может доминировать первый член, и тогда k не будет зависеть от pH. Если в качестве катализаторов используются слабые кислоты и основания, раствор будет содержать недиссоциированные молекулы, которые, как показывает опыт, тоже могут ускорять реакции.

Скорость реакции каталитического гидролиза некоторых эфиров и каталитической енолизации различных кетонов можно записать следующим образом:

$$-\partial[S]/\partial t = k_0[S] + k_{H^+}[H_3O^+][S] + k_{OH^-}[OH^-][S] + $$
$$+ k_{HA}[HA][S] + k_{A^-}[A^-][S] \quad (43)$$

(где S — субстрат)

или

$$-\partial[S]/\partial t = k_1[S] \quad (44)$$

где

$$k_1 = k_0 + k_{H^+}[H_3O^+] + k_{OH^-}[OH^-] + k_{HA}[HA] + k_{A^-}[A^-] \quad (45)$$

Пять констант, входящих в это уравнение, могут быть найдены путем систематического изменения концентраций.

Хорошим примером общего кислотно-основного катализа является и реакция иодирования ацетона:

$$CH_3COCH_3 + I_2 \longrightarrow CH_3COCH_2I + HI$$

Кинетика этой реакции изучена в присутствии большого числа кислых и основных веществ. Опыт показал, что скорость реакции не зависит от концентрации иода и не изменяется при замене иода на бром. Эти данные позволяют считать, что реакция идет через предварительную енолизацию ацетона

$$CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_3{-}\underset{}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}{=}CH_2$$

с последующим присоединением иода и отщеплением молекулы иодистого водорода:

$$CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}{=}CH_2 + I_2 \longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{I}{|}}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}{-}CH_2I \longrightarrow CH_3COCH_2I + HI$$

Реакция енолизации ацетона является медленной стадией, определяющей скорость процесса в целом. Сначала ацетон присоединяет протон кислоты, являющейся катализатором:

$$HA + CH_3COCH_3 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3\overset{O^+H}{\overset{\|}{C}}CH_3 + A^- \qquad (а)$$

а затем возникший ион отдает протон присутствующему в растворе основанию B, которое также является катализатором, и превращается в енольную форму ацетона:

$$CH_3\overset{O^+H}{\overset{\|}{C}}CH_3 + B \xrightarrow{k_3} CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}{=}CH_2 + BH^+ \qquad (б)$$

Возникшая при этом кислота BH^+ реагирует с основанием A^-

$$BH^+ + A^- \underset{k_5}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} HA + B \qquad (в)$$

Таким образом, во второй стадии происходит передача протона молекуле растворенного вещества B. Такой механизм называется *прототропным.*

Скорость образования енола составляет

$$\partial\,[\text{енол}]/\partial t = k_3\,[CH_3CO^+HCH_3]\,[B] \qquad (46)$$

Скорость образования промежуточного комплекса $CH_3CO^+HCH_3$ равна

$$\partial\,[CH_3CO^+HCH_3]/\partial t =$$
$$= k_1\,[HA]\,[CH_3COCH_3] - k_2\,[CH_3CO^+HCH_3]\,[A^-] - k_3\,[CH_3CO^+HCH_3]\,[B] \qquad (47)$$

Применяя принцип стационарности, т. е. считая, что $\partial[CH_3CO^+HCH_3]/\partial t = 0$, из выражения (47) найдем

$$[CH_3CO^+HCH_3] = \frac{k_1\,[HA]\,[CH_3COCH_3]}{k_2\,[A^-] + k_3\,[B]} \qquad (48)$$

Подставляя (48) в (46), получим

$$\frac{\partial\,[\text{енол}]}{\partial t} = \frac{k_1k_3\,[CH_3COCH_3]\,[HA]\,[B]}{k_2\,[A^-] + k_3\,[B]} \qquad (49)$$

Поскольку реакция енолизации является медленной стадией, скорость галогенирования будет равна скорости енолизации. Пользуясь константой равновесия K для реакции (в), найдем

$$[A^-] = [HA]\,[B]/k\,[BH^+] \qquad (50)$$

Подставляя (50) в (49), получим

$$\frac{\partial\,[\text{енол}]}{\partial t} = \frac{k_1k_3\,[CH_3COCH_3]\,[HA]\,[BH^+]}{k_2\,[HA] + k_3K\,[BH^+]} \qquad (51)$$

Если

$$k_2\,[HA] \gg k_3K\,[BH^+]$$

выражение (50) принимает вид

$$\partial\,[\text{енол}]/\partial t = (k_1k_3K/k_2)\,[CH_3COCH_3]\,[BH^+] \qquad (52)$$

т. е. реакция будет протекать по механизму общего кислотного катализа, при этом роль кислоты играет BH^+. Если

$$k_2\,[HA] \ll k_3K\,[BH^+]$$

то

$$\partial\,[\text{енол}]/\partial t = k_1\,[CH_3COCH_3]\,[HA] \qquad (53)$$

т. е. и в этом случае реакция будет протекать по механизму общего кислотного катализа.

Таким образом, независимо от того, является ли промежуточный комплекс, в данном случае ($CH_3CO^+HCH_3$), промежуточным веществом Аррениуса или Вант-Гоффа, реакция, протекающая по прототропному механизму, формально является реакцией общего кислотного катализа. Этот вывод справедлив для любых реакций с прототропным механизмом, для которых характерна реакция

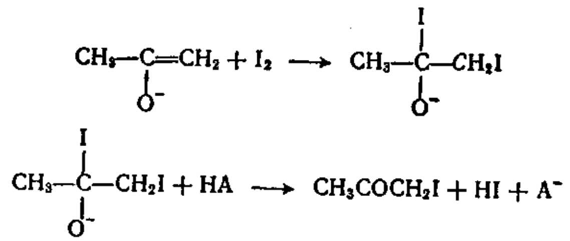
$$SH^+ + B \longrightarrow P + BH^+$$

где S — субстрат; B — основание; P — конечный продукт; BH^+ — кислота.

Рассмотренный механизм иодирования ацетона справедлив, если реакция протекает в кислой среде. В щелочной среде галогенирование ацетона протекает не через таутомерную енольную форму, а через анион, образующийся из кетонной формы, который может иметь одну из возможных форм, изображенных в скобках:

$$CH_3COCH_3 + B \rightleftharpoons \left\{\begin{matrix} CH_3COCH_2^- \\ CH_3{-}\underset{\underset{O^-}{|}}{C}{-}CH_2 \end{matrix}\right\} + BH^+$$

Возникший отрицательный ион реагирует с галогеном



Реакция галогена с отрицательно заряженным ионом более вероятна, чем реакция с незаряженным енолом.

Кроме рассмотренного прототропного механизма кислотно-основного катализа возможен и другой механизм, называемый протолитическим. Возникший в первой стадии

$$S + BH^+ \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SH^+ + B$$

протонизированный субстрат SH^+ может передавать протон молекулам воды, являющейся растворителем

$$SH^+ + H_2O \xrightarrow{k_3} P + H_3O^+$$

Эта вторая стадия и характеризует протолитический механизм процесса.

Скорость образования конечного продукта при достаточно большой концентрации воды будет

$$w = k_3 [SH^+] \qquad (54)$$

Пользуясь принципом стационарности, найдем

$$k_1 [S] [BH^+] - k_2 [SH^+] [B] - k_3 [SH^+] = 0 \qquad (55)$$

откуда

$$[SH^+] = k_1 [S] [BH^+]/(k_2 [B] + k_3) \qquad (56)$$

Подставляя (55) в (54), получим

$$w = k_1 k_3 [S] [BH^+]/(k_2 [B] + k_3) \qquad (57)$$

Если $k_2[B] \gg k_3$, т. е. вещество SH^+ является промежуточным веществом Аррениуса, то уравнение (57) переходит в уравнение

$$w = \frac{k_1 k_3}{k_2} \frac{[S] [BH^+]}{[B]} \qquad (58)$$

Для реакции $BH^+ + H_2O \rightleftarrows B + H_3O^+$ константа равновесия равна

$$K = [B] [H_3O^+]/[BH^+] \qquad (59)$$

Подставляя в (58) значение $[BH^+]$, найденное из уравнения (59), получим

$$w = \frac{k_1 k_3}{k_2 K} [S] [H_3O^+] \qquad (60)$$

т. е. скорость реакции оказывается прямо пропорциональной концентрации $[H_3O^+]$ и, следовательно, реакция протекает по механизму специфического кислотного катализа, несмотря на то что присоединяющийся в первой стадии протон появляется из вещества BH^+. Если $k_3 \gg k_2 [B]$, т. е. образующийся комплекс SH^+ является промежуточным веществом Вант-Гоффа, уравнение (57) превращается в уравнение

$$w = k_1 [S] [BH^+] \qquad (61)$$

Следовательно, процесс протекает по механизму общего основного катализа.

В неводных растворителях, содержащих водород, возможна диссоциация по типу $2HB \rightleftarrows H_2B^+ + B^-$ с образованием ионов лиония и лиата, аналогичным ионам гидроксония и гидроксила. В таких растворителях возможны как специфический катализ ионами лиония и лиата, так и общий кислотно-основной катализ, причем относительная сила кислот и оснований во многих растворителях (вода, спирты, амины, уксусная кислота, *м*-крезол, хлороформ, бензол) приблизительно одинакова.

В растворителях, не содержащих водорода (апротонные растворители), может осуществляться лишь общий кислотный или основной катализ, так как ионы, аналогичные ионам гидроксония и гидроксила, при этом отсутствуют.

При реакции $S_1 + S_2 \rightarrow P_1 + P_2$, протекающей в апротонном растворителе, в присутствии кислоты НА может осуществляться каталитический процесс по схеме

$$S_1 + HA \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} S_1H^+ + A^- \qquad (а)$$

$$S_1H^+ + S_2 \xrightarrow{k_3} PH^+ + P_1 \qquad (б)$$

$$P_2H^+ + A^- \xrightarrow{k_4} P_2 + AH \qquad (в)$$

Если медленной стадией является реакция (б), то скорость реакции равна

$$\partial [P_1]/\partial t = k_3 [S_1H^+] [S_2] \qquad (62)$$

Для реакции (а) можно написать

$$K = [S_1H^+] [A^-]/[S_1] [HA] \qquad (63)$$

откуда, принимая во внимание, что $[SH^+] = [A^-]$, найдем

$$[SH^+] = \sqrt{K [S_1] [HA]} \qquad (64)$$

Подставляя (64) в (62), получим

$$\partial [P_1]/\partial t = k_3 \sqrt{K} \sqrt{[S_1]} [S_2] \sqrt{[HA]} \qquad (65)$$

т. е. скорость реакции прямо пропорциональна квадратному корню из концентрации катализатора.

Вследствие малой диэлектрической проницаемости многих апротонных растворителей возможны процессы ассоциации ионов и полярных молекул. Это приводит к более сложным зависимостям скорости реакции от концентрации кислоты.

Уравнения Гаммета и Бренстеда

Для реакций, катализируемых кислотами одного гомологического ряда, можно ожидать справедливость уравнения Гаммета (см. гл. VI, § 7) для константы скорости k_a

$$\frac{1}{\rho}\lg k_a = \frac{1}{\rho}\lg k_0 + \sigma \qquad (66)$$

и константы диссоциации

$$\frac{1}{\rho'}\lg K_a = \frac{1}{\rho'}\lg K_0 + \sigma \qquad (67)$$

где ρ и ρ' — константы, характеризующие природу реакции; k_0 и K_0 — постоянные для рассматриваемой группы веществ и реакций; σ — константа, зависящая от природы заместителя в реагирующем веществе.

Вычитая из (66) выражение (67) и умножая на ρ, получим

$$\lg k_a - \frac{\rho}{\rho'}\lg K_a = \lg k_0 - \frac{\rho}{\rho'}\lg K_0 = \lg G \qquad (68)$$

или

$$\lg\left(k_a/K_a^{\rho/\rho'}\right) = \lg G \qquad (69)$$

или

$$k_a = GK_a^{\alpha} \qquad (70)$$

где $\alpha = \rho/\rho'$; константы G и α обычно меньше единицы.

Уравнение (70) было независимо от Гаммета и даже несколько ранее предложено Бренстедом и Педерсоном.

Для основного катализа Бренстед и Педерсон предложили уравнение

$$k_b = G_b K_b^{\beta} \qquad (71)$$

где k_b — константа скорости основного катализа; G_b и β — константы, обычно меньшие единицы, для гомологических серий оснований; K_b — константа диссоциации основания.

Для процесса $B + H_2O \rightleftarrows BH^+ + OH^-$ константа диссоциации основания составляет

$$K_b = [BH^+][OH^-]/[B] \qquad (72)$$

Если рассмотреть реакцию диссоциации сопряженной кислоты $BH^+ + H_2O \rightleftarrows B + H_3O^+$, то для нее константа диссоциации будет равна

$$K_a = [B][H_3O^+]/[BH^+] \qquad (73)$$

Из выражений (72) и (73) видно, что

$$K_b = \frac{K_{H_2O}}{K_a} \qquad (74)$$

где $K_{H_2O} = [H_3O^+][OH^-]$ — ионное произведение воды.

Подставляя (74) в (71), получим

$$k_b = G'_b K_a^{-\beta} \qquad (75)$$

где

$$G'_b = G_b/K_{H_2O}^{\beta}$$

Если в кислоте имеется p протонов, одинаково сильно связанных с анионом кислоты, а q — число положений в сопряженном основании, которые могут присоединять протоны, то для кислотного катализа уравнение Бренстеда записывается в виде

$$\frac{k_a}{p} = G_a (qK_a/p)^{\alpha} \qquad (76)$$

Для основного катализа уравнение Бренстеда (если q — число положений в катализирующем основании, способных присоединять протон, а p — число протонов, способных отщепляться в сопряженной основанию кислоте) записывается в виде

$$\frac{k_b}{q} = G_b\left(\frac{p}{qK_a}\right)^{\beta} \qquad (77)$$

Для реакции иодирования ацетона в присутствии кислот, у которых $p = q = 1$, оказалось, что уравнение Бренстеда имеет вид

$$k_a = 7{,}90 \cdot 10^{-4} K_a^{0{,}62} \qquad (78)$$

Числовые значения констант подобраны на основании опыта. В табл. 39 приведены значения констант диссоциации K_a и каталитических констант скоростей k_a, найденных экспериментально и рассчитанных по уравнению (78).

Кислотные функции

Для оценки относительной кислотности сред разного состава и для корреляции скоростей реакции в различных растворителях полезной оказалась функция кислотности Гаммета.

Силу слабых кислот и оснований в разбавленных водных растворах можно сравнивать, используя величины констант диссоциации.

Гамметом был разработан способ сравнения силы сильных протонных кислот (полностью распадающихся в воде на ионы) не только в водных, но и в неводных средах. В основу этого метода была положена индикаторная шкала кислотности и введена удобная величина, характеризующая силу кислоты, — функция кислотности H_0.

Таблица 39. Кинетические данные для реакции иодирования ацетона

Кислота — катализатор	K_a	k_a, л/(моль·с)	
		опытная	рассчитанная по (78)
Дихлоруксусная	$5{,}7\cdot10^{-2}$	220	270
α,β-Дибромпропионовая	$6{,}7\cdot10^{-3}$	63	54
Монохлоруксусная	$1{,}41\cdot10^{-3}$	34	32
Гликолевая	$1{,}54\cdot10^{-4}$	8,4	7,9
β-Хлорпропионовая	$1{,}01\cdot10^{-4}$	5,9	6,2
Уксусная	$1{,}75\cdot10^{-5}$	2,4	2,2
Пропионовая	$1{,}34\cdot10^{-5}$	1,7	1,8
Триметилуксусная	$9{,}1\cdot10^{-6}$	1,9	1,5

Если электронейтральное основание B растворено в кислоте HA, то ионизация основания

$$B + HA \rightleftharpoons BH^+ + A^-$$

протекает тем полнее, чем сильнее кислота и основание. Об относительной кислотности растворителей можно судить, сравнивая степень ионизации основания в нескольких растворителях. Степень ионизации, являющуюся отношением $[BH^+]/[B]$ легко определить с помощью индикатора — основания, неодинаково окрашенного в неионизированном и ионизированном состояниях.

Для того чтобы охватить широкую область кислотности, Гаммет воспользовался серией индикаторов — оснований различной силы. Большинство подобранных индикаторов были производными нитроанилинов.

Реакция ионизации индикатора — основания B состоит в присоединении протона

$$B + H^+ \rightleftharpoons BH^+ \qquad (а)$$

Например, если индикатор — анилин, эта реакция имеет вид

$$C_6H_5NH_2 + H^+ \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+$$

Константа равновесия реакции (а)

$$K_{a,\,инд} = \frac{[BH^+]}{[B][H^+]}\frac{\gamma_{BH^+}}{\gamma_B\gamma_{H^+}} \qquad (79)$$

где γ_i — коэффициент активности.

Величину $[BH^+]/[B]$ можно определить спектрофотометрически. Если раствор разбавлен, то $\gamma_{BH^+} = \gamma_B = \gamma_{H^+} = 1$, и, следовательно, легко определить $K_{a,\,инд}$.

Выражение (79) можно переписать в виде

$$\lg K_{a,\,инд} - \lg\frac{[BH^+]}{[B]} = -\lg a_{H^+}\frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}} \qquad (80)$$

где $a_{H^+} = [H^+]\gamma_{H^+}$ — активность иона водорода.

Значение левой части выражения (80) определяют экспериментально с помощью подходящего индикатора. Величину

$$-\lg a_{H^+}\frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}} = H_0 \qquad (81)$$

Гаммет назвал *кислотной функцией*. Эта функция удобна для описания скоростей реакций кислотного катализа при условии, что механизм каталитической реакции включает стадию типа (а). Например, если механизм реакции может быть описан уравнениями

$$X + H^+ \rightleftharpoons (XH^+)^{\ne} \qquad (б)$$

$$(XH^+)^{\ne} \longrightarrow P \qquad (в)$$

причем стадия (б) протекает быстро, а стадия (в) медленно, скорость реакции будет определяться скоростью распада активированного комплекса $(XH^+)^{\ne}$ по реакции (в):

$$w = k^{\ne}[XH^+]^{\ne} \qquad (82)$$

Можно считать (см. гл. IV, § 2), что активированный комплекс находится в равновесии с веществом XH^+, поэтому

$$K^{\ne} = \frac{[XH^+]^{\ne}\,\gamma_{(XH^+)^{\ne}}}{[XH^+]\,\gamma_{XH^+}} \qquad (83)$$

Подставляя в (82) выражение для $[XH^+]^{\ne}$, найденное из уравнения (83), получим

$$w = k^{\ne}K^{\ne}[XH^+]\frac{\gamma_{XH^+}}{\gamma_{(XH^+)^{\ne}}} \qquad (84)$$

Для реакции (б) константа равновесия

$$K_{a,\,инд} = \frac{[XH^+]\,\gamma_{XH^+}}{[X]\,a_{H^+}\gamma_X} \qquad (85)$$

Подставляя в (84) выражение для $[XH^+]\gamma_{XH^+}$, найденное из (85), получим

$$w = k^{\ne}K^{\ne}K_{a,\,инд}\frac{\gamma_X}{\gamma_{(XH^+)^{\ne}}}a_{H^+}[X] \qquad (86)$$

Обозначим

$$k^{\ne}K^{\ne}K_{a,\,инд}\frac{\gamma_X}{\gamma_{(XH^+)^{\ne}}} = k \qquad (87)$$

Считая, что отношение $\gamma_B/\gamma_{BH^+} = \gamma_X/\gamma_{XH^+}$ (экспериментально это приближенно оправдывается), логарифмируя (87) и учитывая (81), получаем

$$\lg k = \lg k^{\ne}K^{\ne}K_{a,\,инд} - H_0 \qquad (88)$$

Таким образом, находим, что между $\lg k$ и H_0 существует корреляция. Опыт показывает, что эта зависимость линейная. Тангенс угла наклона прямой, получающейся в координатах $\lg k - f(H_0)$, равен -1.

Для разбавленных водных растворов шкала кислотности, выраженная при помощи H_0, совпадает с pH. Это видно из следующих преобразований. Правую часть выражения (80) с учетом (79) и (81) можно записать в виде

$$H_0 = -\lg \frac{[H^+][B]}{[BH^+]} - \lg \frac{\gamma_{H^+}\gamma_B}{\gamma_{BH^+}} + \lg \frac{[B]}{[BH^+]}$$

или

$$H_0 = -\lg [H^+] - \lg \frac{\gamma_{H^+}\gamma_B}{\gamma_{BH^+}} \qquad (89)$$

В разбавленных растворах $(\gamma_{H^+}\gamma_B)/\gamma_{BH^+} = 1$, и, следовательно:

$$H_0 = -\lg [H^+] = pH \qquad (90)$$

Обозначим

$$\frac{a_{H^+}\gamma_B}{\gamma_{BH^+}} = h_0 \qquad (91)$$

Тогда, как видно из выражения (89), для любых растворов

$$H_0 = -\lg h_0 \qquad (92)$$

Поскольку для разбавленных растворов справедливо выражение (90), функция

$$h_0 = [H^+] \qquad (93)$$

Справедливость соотношения (88) можно видеть на примере реакции инверсии сахарозы (рис. 84). На одну и ту же прямую легли результаты четырех независимых работ по исследованию инверсии сахарозы, катализируемой пятью кислотами $HClO_4$, H_2SO_4, HCl, HNO_3, CCl_3COOH, концентрации которых изменялись в широких пределах, причем некоторые растворы содержали еще нейтральные соли [$HClO_4$ 0,5—4 *M*; H_2SO_4 0,25—3,77 *M*; HCl 0,5—4 *M*; HNO_3 0,5—6,95 *M*; CCl_3COOH 0,5—4 *M* (по данным Ганна и Вейсбергера); HCl 0,28—3,08 *M*; HNO_3 0,19—3,18 *M* (по данным Армстронга и Вилера, а также Уорлей); 0,1 н. HCl + KCl 0,3 *M*; 0,1 н. HCl + KCl 0—1,3 *M* (по данным Каутца и Робинсона)].

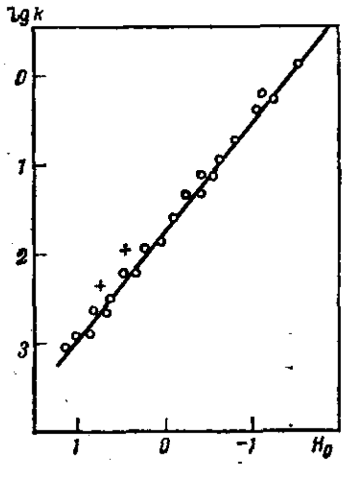


Рис. 84. Зависимость логарифма константы скорости гидролиза сахарозы от функции кислотности H_0 концентрированных растворов кислот.

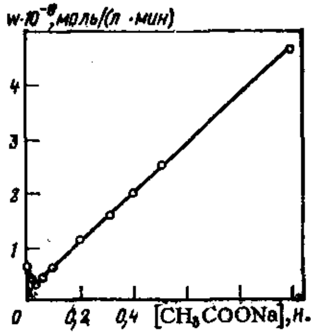


Рис. 85. Зависимость скорости иодирования ацетона в присутствии уксусной кислоты от концентрации ацетата натрия (по данным Даусона и Картера).

На этом рисунке крестиками отмечены данные по катализу инверсии сахарозы трихлоруксусной кислотой. Видно, что эти данные ложатся на прямую. Гаммет предположил, что в этом случае наряду с ионами H_3O^+ катализируют и молекулы кислоты. Рассматривая равновесие

$$ROH + H^+ \rightleftharpoons R^+ + H_2O$$

можно аналогичным способом ввести еще одну кислотную функцию

$$H_R = -\lg (a_{H^+}\gamma_{ROH}/a_{H_2O}\gamma_{R^+}) \qquad (94)$$

Функцию H_R можно связать с константой скорости кислотного катализа. Однако число реакций, для которых выполняется корреляция $\lg k$ и H_R пока очень невелико.

Солевые эффекты

Согласно классической теории электролитической диссоциации, если катализатором является слабая кислота, диссоциирующая по уравнению

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

прибавление соли, содержащей одноименный с кислотой анион A^-, должно смещать равновесие

$$K_c = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

в сторону образования недиссоциированной кислоты и, следовательно, подавлять каталитическое действие. Однако Аррениус (1893) показал, что это замещающее действие заметно меньше того, которое должно было бы ожидаться по закону действия масс. Последующими работами было установлено, что прибавление соли с одноименным с кислотой анионом способно при некоторых условиях даже ускорять каталитический процесс (*вторичный солевой эффект*). На рис. 85 приведены данные Даусона и Картера по иодированию ацетона в присутствии уксусной кислоты. По оси абсцисс отложены количества добавляемого ацетата натрия. Вначале действительно наблюдается снижение скорости реакции, затем после характерного минимума скорость линейно растет с увеличением концентрации добавляемой соли.

Аррениус также нашел, что прибавление к реагирующей системе нейтральной соли с чуждыми ионами способно резко ускорять каталитический процесс (*первичный солевой эффект*).

Ниже приведены данные о влиянии добавок хлорида и нитрата натрия на реакцию иодирования ацетона, катализируемую соляной кислотой (первичный и вторичный солевые эффекты):

Нормальность добавленной соли	0,0	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0
$k \cdot 10^4$ при добавлении						
NaCl	4,65	4,78	5,30	5,95	7,26	11,10
$NaNO_3$	4,65	4,74	5,11	5,57	6,48	8,30

Из этих данных видно, что при концентрации NaCl 1,0 н. скорость возрастает в 1,3 раза, а при концентрации 4,0 н. — в 2,4 раза.

Константа ионизации K_a кислоты в водном растворе

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

выраженная через коэффициенты активности, равна

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} a_{A^-}}{a_{AH}} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} \cdot \frac{\gamma_{H_3O^+}\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}} \qquad (95)$$

Из выражения (95) получаем

$$K_c = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} = K_a \frac{\gamma_{AH}}{\gamma_{H_3O^+}\gamma_{A^-}} \qquad (96)$$

Логарифмируя выражение (96), подставляя значения логарифмов коэффициентов активностей согласно формуле (19) гл. VI, § 4 и пренебрегая как малым слагаемым $\left(\beta_{AH} - \beta_{H_3O^+} - \beta_{A^-}\right)\mu$, получим

$$\ln K_c = \ln K_a - A\left(Z^2_{AH} - Z^2_{A^-} - Z^2_{H_3O^+}\right)\sqrt{\mu} \qquad (97)$$

Так как $Z_{H_3O^+} = 1$, Z_{AH} всегда на единицу больше заряда сопряженного кислоте основания A^-, т. е. $Z_{HA} = Z_{A^-} + 1$ выражение (97) приобретает вид

$$\ln K_c = \ln K_a - 2AZ_A + \sqrt{\mu} \qquad (98)$$

В большинстве случаев заряд сопряженного основания отрицателен, поэтому K_c растет с увеличением ионной силы раствора μ, а следовательно, растет и концентрация $[H_3O^+]$. Поскольку в выражение константы скорости кислотного или кислотно-основного катализа входит концентрация иона гидроксония, с увеличением ионной силы раствора будет расти константа скорости каталитической реакции.

Как известно, ионная сила μ раствора электролита равна полусумме произведений моляльности каждого из присутствующих

в растворе ионов на квадрат его заряда. Прибавление нейтральных солей к кислоте увеличивает ионную силу раствора и поэтому увеличивает концентрацию ионов гидроксония. Так объясняется первичный солевой эффект.

В редких случаях сопряженное основание может иметь и положительный заряд. Из формулы (98) видно, что вторичный солевой эффект при этом оказывает противоположное действие. Константа скорости реакции кислотного катализа будет уменьшаться от прибавления нейтральной соли.

Разложение диазоуксусного эфира $CHN_2COOC_2H_5$ в присутствии гидратированных ионов трехвалентного хрома, обладающих кислотными свойствами и реагирующих с водой по реакции

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Cr(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$$

замедляется при добавлении к раствору KCl, т. е. согласно (98) константа ионизации будет уменьшаться.

В случае более концентрированных растворов или растворов многовалентных ионов пренебрегать слагаемым $\beta_i\mu_i$ уже нельзя, поэтому получаются более сложные зависимости K_c от μ.

Введение одноименного иона в разбавленные растворы слабых кислот также приводит к увеличению ионной силы раствора и, следовательно, к росту константы скорости кислотного катализа. Этим объясняется вторичный солевой эффект.

Таким образом, как первичный, так и вторичный солевые эффекты в кислотном катализе объясняются изменением ионной силы раствора, которая приводит к изменению концентрации гидроксониевых ионов.

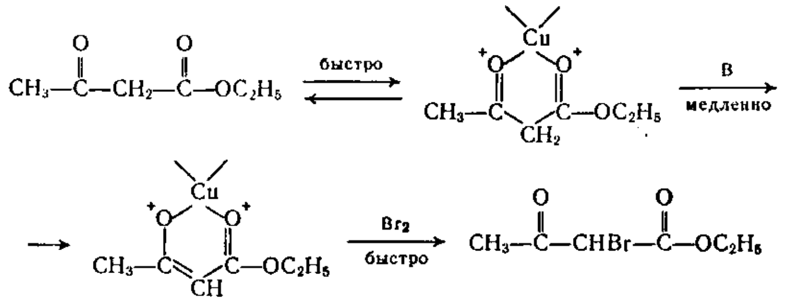
§ 6. Электрофильный и нуклеофильный катализы

Соединения, способные присоединяться к свободной электронной паре — электронные акцепторы или кислоты Льюиса, играют роль катализаторов в тех случаях, когда возникающий комплекс обладает повышенной реакционной способностью. Опыт показывает, что апротонные кислоты катализируют те же реакции, что и протонные кислоты, причем активность апротонных кислот иногда выше, чем протонных. Возникающие комплексы имеют ионный характер и даже иногда диссоциированы с образованием промежуточного активного продукта катионного типа.

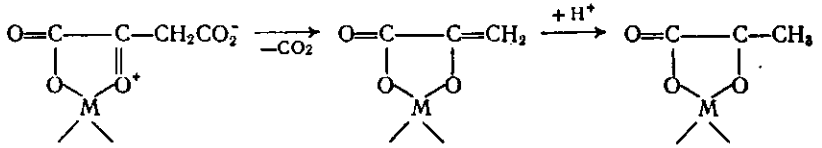
Типичными апротонными кислотами являются галогенидные соединения алюминия, бора, хлорид цинка, тетрахлорид олова.

Аналогично апротонным кислотам ведут себя иногда ионы металлов (железа, меди, никеля). Активный промежуточный продукт образуется при этом в результате двухцентрового взаимодействия иона с субстратом и является хелатом. Субстратами могут быть эфиры и амиды дикарбоновых кислот, аминокислоты, некоторые кетокислоты. Процесс во второй стадии, как и во всяком кислотном катализе, протекает с участием основания.

Примером такой реакции может быть реакция бромирования ацетоуксусного эфира в присутствии ионов меди и основания

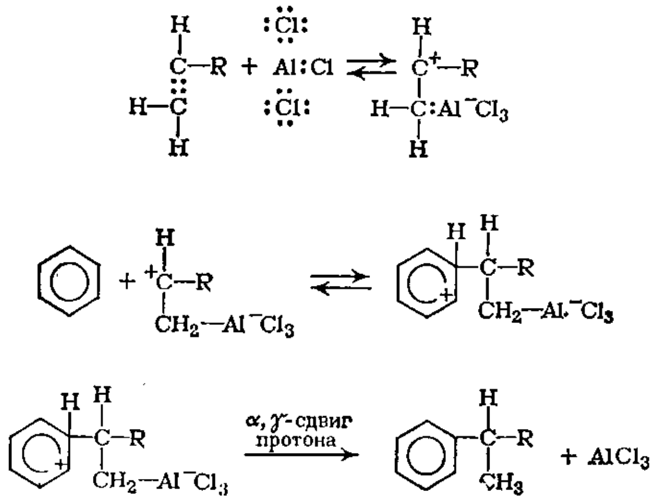


Реакция декарбоксилирования щавелевоуксусной кислоты протекает аналогично



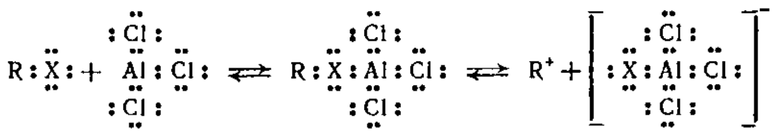
В качестве примера, когда катализатором является типичная кислота Льюиса — $AlCl_3$, рассмотрим реакцию Фриделя — Крафтса, заключающуюся в алкилировании или ацилировании ароматического кольца.

Предполагают, что алкилирование бензола олефином протекает по следующей схеме:

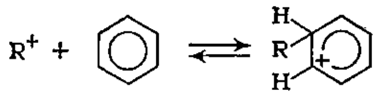


Таким образом, комплекс с трихлоридом алюминия сохраняется вплоть до последней стадии реакции.

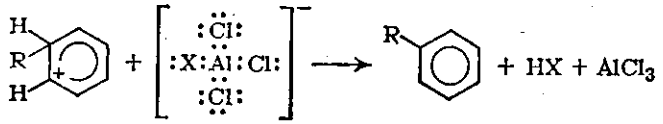
Алкилирование бензола алкилгалогенидами в присутствии $AlCl_3$ протекает по схеме



Образовавшийся ион карбония R^+ присоединяется к бензолу

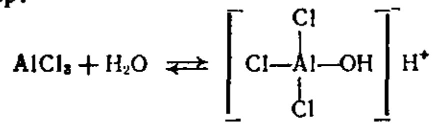


Возникший ион реагирует с комплексным анионом, в результате чего получается алкилбензол и регенерируется трихлорид алюминия



Все эти схемы следует рассматривать как возможные; вследствие активности промежуточного продукта основная реакция обычно сопровождается целым рядом побочных реакций (полимеризации; изомеризации и др.).

Реагируя с водой, апротонные кислоты превращаются в протонные, например:



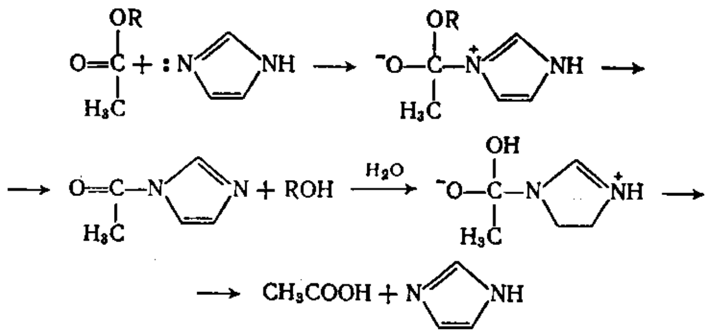
Сила протонной кислоты из-за сильного смещения электрона от протона оказывается больше апротонной. Так, из кислот Льюиса образуются протонные бренстедовские кислоты:

$$BF_3 + HF \rightleftharpoons HBF_4 \rightleftharpoons H^+ + BF_4^-$$

$$AlCl_3 + HCl \rightleftharpoons HAlCl_4 \rightleftharpoons H^+ + AlCl_4^-$$

Соединения со свободной электронной парой — основания Льюиса — в ряде реакций играют роль основных катализаторов. Отличие нуклеофильного катализа от общего основного заключается в том, что в случае основного катализа обычно происходит отщепление протона, а в случае нуклеофильного — нет. Например, гидролиз сложного эфира в присутствии имидазола, являющегося в нейтральных растворах сильным основанием Льюиса, происходит по следующей предполагаемой схеме. Вначале происходит атака на карбонильный атом углерода со стороны атома азота имидазола, имеющего неподеленную пару электронов, с образованием

цвиттер-иона, который, распадаясь, образует устойчивый конечный продукт — спирт и промежуточное вещество. Последнее в результате взаимодействия с водой переходит в состояние неустойчивого цвиттер-иона, распад которого приводит к образованию кислоты и регенерации имидазола. Указанные реакции могут быть записаны в виде



§ 7. Катализ комплексными соединениями переходных металлов

Комплексные соединения переходных металлов в последнее время находят все большее практическое применение. Механизм их каталитического действия представляет интерес для понимания не только гомогенного, но, как будет показано ниже, и гетерогенного катализа. Большое значение комплексы переходных металлов играют в биологических системах. Ограничимся рассмотрением лишь небольшого числа гомогенных каталитических реакций, в которых комплексные соединения металлов являются катализаторами или образуются как промежуточные продукты в ходе химического превращения.

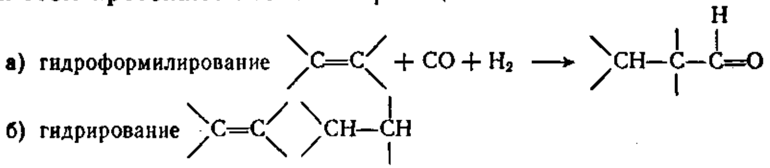
Как известно, к переходным металлам относятся элементы дополнительных подгрупп периодической системы. Эти элементы обладают свойствами, характерными для металлов. Они занимают средние части длинных периодов периодической системы от Se до Ni, от Y до Pd, от La до Pt. К ним же относятся все актиноиды. В свободных атомах этих элементов происходит заполнение $(n-1)d$-уровней (где n — номер периода). Для этих элементов характерна незавершенность d-оболочки и наличие нескольких валентных состояний.

Все переходные элементы образуют устойчивые комплексные соединения, являясь комплексообразователями. Лиганд выступает в роли донора электронов, а комплексообразователь — в роли их акцептора. Акцепторные свойства особенно сильно выражены у $4d$- и $5d$-элементов.

Если $3d$-элементы образуют в водных растворах простые гидратированные ионы, то $4d$- и $5d$-элементы — комплексы своих

формально простых солей. Как мы увидим ниже, эти элементы склонны образовывать и мало устойчивые комплексные соединения за счет взаимодействия d-электронов с π-электронами органических молекул. Эти неустойчивые реакционноспособные комплексы играют большую роль в катализе.

Интересными катализаторами гомогенных реакций в растворах являются карбонилы металлов. Они представляют собой комплексные соединения, образованные из электронодонорных групп CO и переходных металлов. Атомы металлов — комплексообразователей способны присоединить такое число электронов, какое недостает до построения атома инертного газа, находящегося в конце периода, в котором стоит данный металл. Примером технически важной реакции, катализируемой карбонилами металлов, служит оксосинтез, или процесс гидроформилирования, — метод получения альдегидов из олефинов при взаимодействии жидкого субстрата, соли кобальта, CO и водорода [90—200 °C, $(1 \div 4) \cdot 10^7$ Па]. При этом протекают несколько реакций:



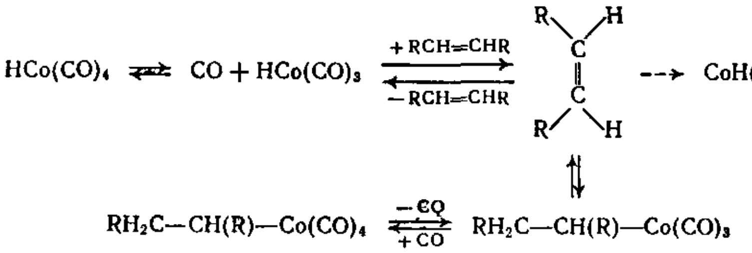
в) образование гомологов $—CH_2OH + CO + 2H_2 \rightarrow —CH_2CH_2OH + H_2O$
г) гидрогенолиз $RCH_2OH + H_2 \rightarrow RCH_3 + H_2O$

В ходе реакции из соли кобальта и CO образуются дикобальтоктакарбонил $[Co(CO)_4]_2$ и карбонилгидрид кобальта $HCo(CO)_4$. Карбонилгидрид кобальта с олефином при комнатной температуре и атмосферном давлении дает те же продукты, которые образуются при оксосинтезе. В водном растворе $HCo(CO)_4$ полностью ионизирован и в насыщенном растворе (0,056 моль/л) является сильной кислотой.

Если сравнивать кислотные свойства гидрокарбонилов металлов, то оказывается, что гидрокарбонил железа близок по силе к уксусной кислоте, гидрокарбонил никеля не обладает кислыми свойствами, а гидрокарбонил кобальта, как уже указано, является сильной кислотой. В реакции оксосинтеза гидрокарбонил кобальта в 10^6 раз активнее гидрокарбонила железа, а гидрокарбонил никеля совсем неактивен. Олефины, благодаря наличию π-электронов, являются электронодонорными веществами, или основаниями Льюиса.

Реакция гидроформилирования протекает как реакция первого порядка по олефину и почти первого порядка по кобальту. Скорость реакции растет с повышением давления водорода и снижается с ростом давления CO независимо от природы растворителя. Кроме того, она для α-олефинов выше, чем для олефинов с внутренней двойной связью, так как в последнем случае возникают стерические затруднения. Карбонилы металлов способствуют изомеризации α-олефинов в олефины с внутренней двойной связью.

Предполагают, что после того, как в ходе реакции образуется $HCo(CO)_4$, устанавливаются следующие равновесия:



Диссоциация $HCo(CO)_4$ на CO и $HCo(CO)_3$ подавляется оксидом углерода; этим объясняется торможение реакции при высоких давлениях CO. С учетом указанных равновесий уравнение реакции гидроформилирования этилена формально может быть записано следующим образом:

$$HCo(CO)_4 + CH_2{=}CH_2 \rightleftharpoons C_2H_5Co(CO)_4 \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons C_2H_5COCO(CO)_3 \xrightarrow[\text{гидрирование}]{H_2 \text{ или } HCo(CO)_4} C_2H_5CHO + [Co(CO)_4]_2$$

Необходимо отметить, что механизм реакции гидроформилирования очень сложен и не все детали его еще установлены. С высшими олефинами образуются два изомерных альдегида, за счет реакции гидрирования альдегидов получают спирты, идут процессы кротонизации, образования ацеталей и сложных эфиров, простых эфиров, эфироальдегидов и эфироспиртов.

Образование π-комплексов карбонилов металлов с олефинами — дикобальтоктакарбонила и пентакарбонила Fe является первой стадией реакции изомеризации олефинов. Наибольшей активностью в процессе изомеризации олефинов обладают карбонилы железа, кобальта, менее активны карбонилы осмия и малоактивны или совсем не обладают изомеризующим действием карбонилы марганца, вольфрама, хрома, молибдена.

Другой интересной и практически важной реакцией, в которой также существенную роль играют π-комплексы, является реакция окисления этилена до ацетальдегида в водном растворе палладия, так называемый вакер-процесс:

$$PdCl_4^{2-} + C_2H_4 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO + Pd + 4Cl^- + 2H^+$$

Металлический палладий легко окисляется до Pd^{II} двухвалентной медью, а возникающая одновалентная медь легко окисляется воздухом до двухвалентного состояния:

$$4Cl^- + Pd + 2Cu^{2+} \longrightarrow PdCl_4^{2-} + 2Cu^+$$
$$4Cu^+ + O_2 + 4H^+ \longrightarrow 4Cu^{2+} + 2H_2O$$

Таким образом, в ходе реакции расходуются только этилен и кислород.

Предполагают, что процесс протекает через образование комплекса с олефинами

$$PdCl_4^{2-} + C_2H_4 \rightleftharpoons [C_2H_4PdCl_3]^- + Cl^- \quad (а)$$
$$[C_2H_4PdCl_3]^- + H_2O \rightleftharpoons (C_2H_4PdCl_2 \cdot H_2O) + Cl^- \quad (б)$$
$$(C_2H_4PdCl_2 \cdot H_2O) + H_2O \rightleftharpoons (C_2H_4PdCl_2OH)^- + H_3O^+ \quad (в)$$

Затем происходит внутренняя перегруппировка этого комплекса (медленная стадия):

$$(C_2H_4PdCl_2OH)^- \xrightarrow{k} ClPdCH_2CH_2OH + Cl^-$$
$$ClPdCH_2CH_2OH \longrightarrow HCl + Pd + CH_3CHO \quad (г)$$

Для такой схемы легко получить уравнение скорости реакции, находящейся в хорошем согласии с опытом:

$$w = kK_1K_2K_3 \frac{[C_2H_4][PdCl_4]}{[Cl^-]^2[H_3O^+]} \quad (99)$$

где K_1, K_2, K_3 — константы равновесий реакции (а), (б) и (в) соответственно.

Как видно из схемы реакции, связи C=O возникают путем перегруппировки в комплексе, содержащем OH и C_2H_4 в качестве лигандов [реакция (г)].

Хлорид палладия катализирует окисление пропилена до ацетона, окисление *цис-* и *транс-*бутенов до метилэтилкетона, реакцию винилирования при взаимодействии этилена и уксусной кислоты в присутствии $PdCl_2$ и Na_2HPO_4. Комплексные соединения некоторых переходных металлов катализируют также реакции связывания азота.

В гомогенной среде в присутствии комплексного соединения родия $(PPh_3)_3RhCl$, находящегося в форме сольватированных молекул, образуются в присутствии водорода и олефина дигидридный комплекс и π-комплекс с олефинами. Эти комплексы способствуют процессу присоединения водорода по месту двойной связи. Комплекс родия в бензоле, вследствие диссоциации с отщеплением одного фосфинового лиганда, представляет собой либо $(PPh_3)_2RhCl$, либо сольватированные молекулы $(PPh_3)_2RhCl \cdot$ $\cdot$(Растворитель)$_x$. Кинетические исследования показывают, что в условиях реакции устанавливаются равновесия

$$(PPh_3)_2RhCl \cdot (\text{Растворитель})_x \overset{H_2}{\rightleftharpoons} (PPh_3)_2Rh(H_2)Cl$$
$$\updownarrow \text{Олефин} \qquad\qquad \text{Олефин} \downarrow$$
$$(PPh_3)_2Rh(\text{Олефин})Cl \longrightarrow (PPh_3)_2RhCl + \text{Парафин}$$

Характерной реакцией ацетиленов является гидратация, которая катализируется солями Hg^{II} в кислых растворах (реакция Кучерова):

$$H{-}C{\equiv}C{-}H + H_2O \xrightarrow{Hg^{II}} CH_3CHO$$

Подобно олефинам ацетилены образуют π-комплексы со многими ионами переходных металлов, такими, как Ag^{I}, Hg^{II}

Возникающий π-комплекс является активным промежуточным продуктом реакции. Медленной стадией реакции является внедрение воды в комплексный ацетилен.

Важным примером гомогенных каталитических реакций, в которых катализаторами являются комплексные соединения переходных металлов и в ходе которых образуются π-комплексы с олефинами, являются реакции полимеризации олефинов. Катализаторы для полимеризации были предложены Циглером и Натта. Их получают из металлорганических соединений элементов II и III групп (чаще всего используют триалкилалюминий), гидридов щелочных металлов или смешанных алкилгидридов металлов и соединений переходного металла (например, галогенидов титана). Большинство катализаторов Циглера — Натта — гетерогенные, однако известен и ряд гомогенных. Растворимые катализаторы Циглера — Натта получают из $AlPh_3$ и VCl_4 или $AlBr_3$ в циклогексане. Эти катализаторы эффективны при полимеризации этилена, но непригодны при стереоспецифической полимеризации α-олефинов.

Для описания связи в комплексах переходных металлов, что существенно для понимания свойств соединений и количественного описания химических процессов катализа, в настоящее время пытаются применить теорию поля лигандов. Такое название получил метод молекулярных орбиталей (МО) в применении к специфическим свойствам комплексов переходных металлов. Обычно применяют полуэмпирический метод МО с использованием линейной комбинации атомных орбиталей (метод МО ЛКАО). Необходимо заметить, что квантовохимические расчеты из-за их приближенности и ряда допущений хороши только в том случае, если они сочетаются с экспериментальными методами исследования строения молекул и кинетики химических превращений.

Как видно из изложенного, в гомогенных системах возможны каталитические реакции гидрирования, изомеризации и полимеризации олефинов. Такие реакции характерны, как будет показано ниже, и для гетерогенных каталитических реакций. Поэтому можно предполагать, что механизм гетерогенных каталитических реакций в общем аналогичен механизму гомогенных каталитических реакций. Во многих случаях активные участки гетерогенных катализаторов в присутствии реагирующих веществ ведут себя аналогично комплексам, возникающим в гомогенных системах. Теорию поля лигандов, по-видимому, можно применить и для объяснения комплексов, возникающих на поверхности твердых катализаторов в гетерогенных каталитических реакциях.

Гомогенные системы представляют большой интерес для раскрытия детального механизма каталитических реакций. Удобства гетерогенных каталитических реакций, обусловленные легкостью отделения катализатора от реагирующих и получающихся веществ, заменяются в гомогенном катализе высокой селективностью

протекающих процессов. Поэтому перспективными являются катализаторы гомогенных систем, закрепленные на твердых телах.

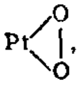
ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

§ 8. Основные характерные черты гетерогенных каталитических процессов

Для объяснения действия гетерогенного катализатора Д. И. Менделеев предложил теорию промежуточных соединений. В 1886 г. в статье «Заметки о влиянии прикосновения на ход химических превращений» он высказал ряд интересных мыслей о природе гетерогенного катализа. Он указал, что свойства молекул на поверхности раздела фаз в энергетическом отношении отличаются от свойств молекул в объеме; процесс удерживания молекул на поверхности связан с выделением тепла, которое может идти на активирование молекул; молекулы на поверхности переходят в более реакционноспособное состояние, поэтому для химических процессов большое значение имеет контакт молекул на границе раздела фаз; реакции на границе раздела фаз идут с большими скоростями при невысоких температурах.

Идея образования промежуточных соединений развивалась далее Сабатье и рядом других исследователей, особенно школой Н. Д. Зелинского.

Согласно этой идее, катализатор образует с одним из реагентов промежуточное соединение, активируя данный реагент и облегчая реакцию. Типичными промежуточными соединениями являются сорбционные соединения

, Pt—H, Ni—H, Pd—H и т. д.

Отсюда следует и один из основных принципов гетерогенного катализа: катализатор обладает физическим или химическим сродством к одному или нескольким реагентам. Например, гидрогенизационные и дегидрогенизационные катализаторы Pt, Pd, Ni, Cu и др. легко сорбируют водород, образуя с ним промежуточные соединения (палладий даже способен растворять газообразный водород).

Гидратирующие и дегидратирующие катализаторы, например Al_2O_3 или $Al_2(SO_4)_3$, обладают способностью образовывать гидратного типа соединения с водой; их действие в реакции дегидратации спиртов, таким образом, подобно действию серной кислоты.

Аналогичные явления имеют место и на окислительных катализаторах: платина и палладий легко образуют с кислородом сорбционные поверхностные соединения; оксид меди (CuO) легко восстанавливается до металлической меди и снова окисляется до

CuO. Ванадий образует ряд оксидов разных степеней окисления, легко переходящих друг в друга. Тетраоксид осьмия, уже при комнатной температуре окисляющий мышьяк

$$2As + \frac{5}{2}O_2 \xrightarrow{OsO_4} As_2O_5$$

легко восстанавливается до OsO_2 и снова окисляется кислородом до OsO_4.

Таким образом, *важно не только одно сродство катализатора* к реагирующему веществу, но и лабильность, неустойчивость получающегося промежуточного соединения, легко вновь распадающегося при взаимодействии со вторым реагирующим компонентом на продукты реакции и вновь готовый к действию катализатор. Интересным примером подобной регенерации катализатора является получение водяного газа на Fe_3O_4, которое может быть изображено следующим стехиометрическим уравнением:

$$CO + H_2O \xrightarrow{Fe_3O_4} CO_2 + H_2$$

Первой стадией этого процесса является восстановление Fe_3O_4 оксидом углерода:

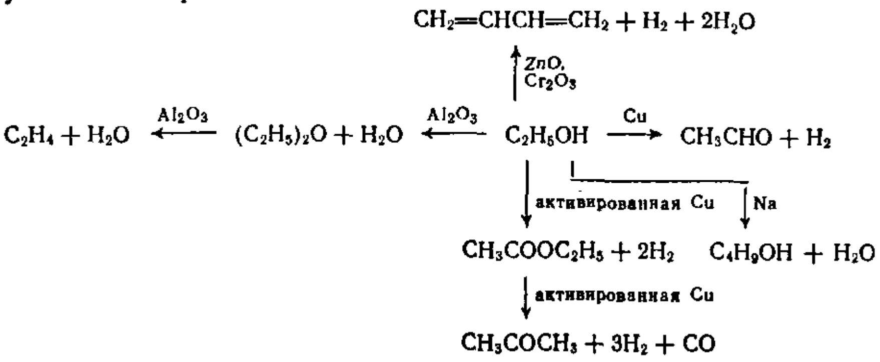
$$4CO + Fe_3O_4 \longrightarrow 3Fe + 4CO_2$$

Затем железо, взаимодействуя с водой, дает водород и регенерируется в Fe_3O_4:

$$4H_2O + 3Fe \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$$

Оба эти процесса и дают в сумме приведенное выше стехиометрическое уравнение.

Практически важным свойством гетерогенного катализатора, как и всякого катализатора, является специфичность его действия. Различные катализаторы могут направлять процесс по совершенно разным путям. Так, из этанола могут быть получены семь различных продуктов в зависимости от выбора катализатора или условий его применения:



Специфичность действия катализатора, позволяющая вести процесс в желательном направлении, является одним из основных свойств используемых при практическом применении катализатора

в промышленности. Избирательное каталитическое действие по теории промежуточных продуктов связано с образованием промежуточных соединений разной химической природы на разных катализаторах.

Уже давно установлено, что присутствие в реагирующей смеси некоторых веществ, часто в совершенно ничтожном количестве, способно понижать или полностью подавлять активность катализатора. Такие вещества получили название *каталитических ядов*, а само явление назвали *отравлением катализаторов*. Типичными каталитическими ядами являются соединения серы (H_2S, CS_2, тиофен, меркаптаны и др.), синильная кислота, оксид углерода, свободные галогены (I_2, Cl_2, Br_2), ртуть и соли ртути [$HgCl_2$, $Hg(CN)_2$], соединения фосфора, мышьяка, свинца и др. Отравление катализатора происходит вследствие сорбции яда на поверхности катализатора, в результате чего затрудняется доступ к ней реагирующих веществ. Поскольку сорбция может быть обратимой и необратимой, различают *обратимое* и *необратимое отравление*. Например, платиновый катализатор отравляется в присутствии CO и CS_2, однако при внесении его в чистую исходную смесь газов активность катализатора быстро восстанавливается. При отравления же H_2S и PH_3 платина необратимо и полностью дезактивируется.

Иногда действие яда удается использовать для направления процесса в желательном направлении (благоприятствующее отравление). Так, гидрирование бензоилхлорида в бензольном растворе над платиной приводит через ряд последовательных стадий к образованию толуола

$$C_6H_5COCl \xrightarrow{+H_2} C_6H_5CHO \xrightarrow{+H_2} C_6H_5CH_2OH \xrightarrow{+H_2} C_6H_5CH_3$$

Между тем отравление платины небольшим количеством соединений серы (например, путем подмешивания их к исходной смеси или употребления в качестве растворителя неочищенного бензола) позволяет с хорошими выходами остановить реакцию на стадии получения ценного продукта — бензальдегида.

Прибавление к катализатору вещества, которое само по себе является каталитически недеятельным, вызывает иногда весьма значительное повышение эффективности процесса. Такие вещества получили название *промоторов*. Как правило, эффективность действия промотора зависит от его количества: наблюдаются максимумы активности при определенном составе смешанного катализатора. На рис. 86 показан интересный случай промотирования медного катализатора, используемого при разложении метанола различными промоторами: Mn, Zn, Al, Ce, Be, Zr. Церий, марганец и цирконий дают отчетливый максимум промотирующего эффекта, алюминий дает сложную экстремальную зависимость, а цинк и бериллий показывают кривую с насыщением.

Явление промотирования находит большое применение на практике, позволяя повышать активность, срок действия и избирательность катализатора.

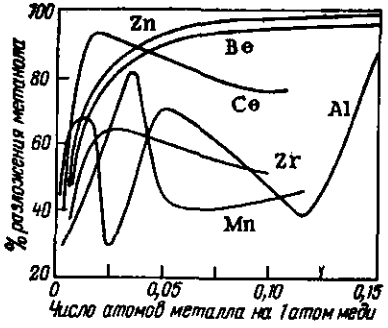


Рис. 86. Промотирующее действие различных металлов на реакцию разложения метанола в присутствии медного катализатора.

Массивный металлический катализатор работает только своей поверхностью, которая составляет, по количеству действующего каталитически вещества, ничтожную долю всей массы катализатора. Поэтому уже давно стали употреблять *нанесенные катализаторы*, приготовляемые нанесением тонкого слоя активного вещества на каталитически недеятельный носитель. В качестве носителей чаще всего используют вещества с высокоразвитой поверхностью: уголь, силикагель, алюмогель, асбест, пемзу, кизельгур, стекло, фарфор и др. Носитель применяют не только для экономии катализатора (что имеет немаловажное значение для таких катализаторов, как Ir, Pt, Pd, Au, Ag, Os) он способен в небольших пределах изменять активность катализатора, проявляя определенный промотирующий эффект. Кроме того, устойчивость нанесенных катализаторов по отношению к температурному воздействию и к отравлению ядами, как правило, резко повышается в сравнении с массивными металлическими катализаторами.

Нужно отметить, что для большинства (но не для всех) катализаторов предварительное прогревание, необходимое для их активирования, может привести, начиная с некоторой, характерной для каждого катализатора температуры, к понижению, а при дальнейшем увеличении температуры прогревания — и к полной потере активности. Происходит, как говорят, «спекание» катализатора. Носитель препятствует спеканию, повышая срок и температурный интервал действия катализатора. Благодаря этому оказывается возможным во многих случаях повышать температуру проведения процесса, ускоряя его и повышая выход продукта реакции.

§ 9. Активационный процесс в гетерогенных реакциях

Как мы уже видели, катализатор не вызывает, а ускоряет термодинамически возможный химический процесс. За счет каких же факторов может быть достигнуто это ускорение? Опыт показывает, что для большинства каталитических процессов (и гомогенных, и гетерогенных) выполняется соотношение типа уравнения Аррениуса для константы скорости реакции k

$$k = Ce^{-E/RT} \qquad (100)$$

на основании которого обычным путем может быть определена из опытных данных энергия активации. Для гетерогенных реакций осложнения могут возникнуть лишь в связи с диффузионными

Таблица 40. Сравнение энергии активации E (в кДж/моль) гомогенных и гетерогенных реакций

Реакция	$E_{гом}$	Катализатор	$E_{гет}$	$E_{гом}-E_{гет}$
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	184	Pt	59	125
$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$	245	Au	105	79
		Au	121	123
		Pt	134	111
$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$	326	W	163	163
		Mo	121,3—176	205—151
		Fe	125,5—176	200,9—150
		Os	197	129
$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$	335	Pt	230—251	105—84
$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$	251	Pt	63	188
		Pt	92	159

явлениями при достаточно высоких температурах (см. § 12). Сравним полученную подобным образом энергию активации гетерогенной реакции ($E_{гет}$) с энергией активации той же реакции, проведенной в гомогенной среде без катализатора ($E_{гом}$). В табл. 40 приведены данные для нескольких реакций и катализаторов.

Как видно, хотя различные катализаторы проявляют специфические свойства и энергии активации одной и той же реакции различны на разных катализаторах, в целом наблюдается резкое понижение энергии активации гетерогенного процесса по сравнению с энергией гомогенного.

Рассмотрим путь реакции в газовой фазе и на твердом катализаторе (рис. 87). Кривая потенциальной энергии для гомогенного процесса имеет обычный вид, поднимаясь на величину энергии активации $E_{гом}$ и спадая до уровня энергии конечных продуктов. В случае гетерогенного процесса сначала происходит адсорбция исходных веществ, которой соответствует энергия активации $E_{адс}$. Поскольку адсорбция является экзотермическим процессом, $\Delta H_{адс}$ отрицателен и система в целом переходит на более низкий энергетический уровень. Для того чтобы осуществилась реакция, должен возникнуть активированный комплекс с энергией

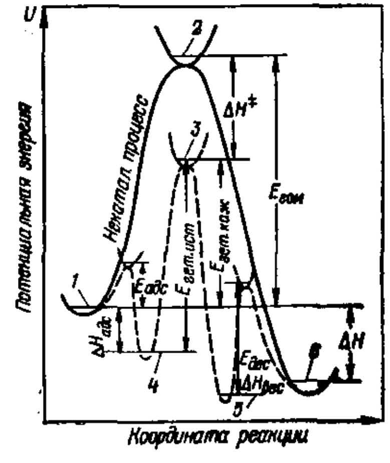


Рис. 87. Сравнение профилей пути некаталитической гомогенной и каталитической гетерогенной реакций:

1 — исходные вещества; *2* — гомогенный активированный комплекс; *3* — адсорбированный активированный комплекс; *4* — адсорбированные исходные вещества; *5* — адсорбированные продукты реакции; *6* — конечные продукты.

активации $E_{\text{гет. ист}}$, адсорбированный на поверхности катализатора. *A priori* трудно утверждать, в каких соотношениях находятся $E_{\text{гом}}$ и $E_{\text{гет. ист}}$. По некоторым соображениям (см. гл. II, § 12) наиболее вероятным представляется соотношение $E_{\text{гом}} > E_{\text{гет. ист}}$. После перехода системы через потенциальный барьер на поверхности катализатора находятся адсорбированные продукты реакции. Затем с энергией активации $E_{\text{дес}}$ происходит десорбция в газовую фазу. Тепловой эффект гетерогенной реакции равен тепловому эффекту гомогенной реакции. Между тем в гетерогенном процессе энергетический уровень активированного комплекса понижен по сравнению с гомогенным на значение теплоты адсорбции активированного комплекса на данном катализаторе $\Delta H^{\ne}_{\text{адс}}$. Таким образом, определяемая из опыта по уравнению Аррениуса энергия активации, так называемая «кажущаяся» энергия активации $E_{\text{гет. каж}}$ меньше $E_{\text{гом}}$ на $\Delta H^{\ne}_{\text{адс}}$, т. е.

$$E_{\text{гет. каж}} = E_{\text{гом}} - \overline{Q}^{\ne}_{\text{адс}} \qquad (101)$$

Что же касается так называемой «истинной» энергии активации гетерогенной реакции, то, как будет показано ниже, она связана с теплотой адсорбции исходных веществ.

Если принять, что предэкспоненциальные члены в выражениях для констант скорости гетерогенной и гомогенной реакций равны, то выражения для этих констант примут следующий вид:

$$k_{\text{гом}} = c \exp(-E_{\text{гом}}/RT) \quad \text{и} \quad k_{\text{гет. каж}} = c \exp(-E_{\text{гет. каж}}/RT) \qquad (102)$$

Отношение скоростей гетерогенной каталитической и гомогенной реакций будет равно

$$\frac{k_{\text{гет. каж}}}{k_{\text{гом}}} = \frac{\exp(-E_{\text{гет. каж}}/RT)}{\exp(-E_{\text{гом}}/RT)} = \exp\left(\frac{E_{\text{гом}} - E_{\text{гет. каж}}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta H^{\ne}_{\text{адс}}}{RT}\right) \qquad (103)$$

Итак, ускоряющее действие гетерогенного катализатора связано с экзотермическим процессом адсорбции активированного комплекса на катализаторе.

Однако не следует забывать, что этот результат получен в предположении, что предэкспоненциальные члены в обоих случаях (гомогенная и гетерогенная реакции) равны. Рассмотрим, например, энергию активации и скорость разложения муравьиной кислоты

$$HCOOH \longrightarrow H_2O + CO$$

на различных катализаторах при 200 °C:

Катализатор	Стекло	Au	Ag	Pt	Rh
Энергия активации, кДж/моль	103	98	130	92	146
Относительная скорость	1	40	40	2 000	10 000

Нетрудно заметить, что в то время как энергии активации изменяются мало и практически можно было бы принять для них некоторое среднее значение, скорости процесса, отнесенные к равным поверхностям катализаторов, разнятся в 10^4 раз. Эта разница целиком может быть отнесена за счет предэкспоненциальных членов. Объяснить такое расхождение можно, исходя из предположения, что активна не вся поверхность катализатора, а только отдельные ее участки, так называемые активные центры. Число этих центров может быть различным для разных активных образцов и соответственно будет различна скорость процесса, несмотря на приближенное равенство энергий активации.

Таким образом, приходит к выводу, что помимо ускоряющего эффекта адсорбционного сродства катализатора к реагирующим веществам на скорость процесса влияет число активных центров на поверхности катализатора, сказывающееся на значении предэкспоненциального члена в выражении для константы скорости реакции.

§ 10. Активированная адсорбция

Скорости процесса адсорбции различных веществ на разных адсорбентах изменяются в широких пределах. Адсорбция газов и паров может протекать очень быстро или с измеримой скоростью. При физической адсорбции количество адсорбированного вещества при постоянном давлении уменьшается с увеличением температуры, тогда как скорость процесса физической адсорбции мало зависит от температуры, так как в основном она определяется скоростью диффузии. В случае хемосорбции количество адсорбированного вещества также уменьшается с ростом температуры, но обычно количество хемосорбированного вещества выше, чем адсорбированного физически, а скорость процесса сильно зависит от температуры (растет экспоненциально с ростом температуры). Процесс характеризуется определенной значительной (порядка сотен кДж/моль) энергией активации. Химическая адсорбция такого типа получила название *активированной*.

Очень часто для одного и того же вещества в различных температурных интервалах можно наблюдать оба типа адсорбции. При низких температурах наблюдается процесс физической адсорбции, при высоких температурах — активированной адсорбции. Оба эти процесса обычно бывают разделены промежуточной областью, которая характеризуется ростом количества адсорбированного вещества с повышением температуры. Так, кислород адсорбируется платиной при 20 °C в количестве, приблизительно в десять раз большем, чем при — 185 °C. Адсорбция водорода на меди падает в интервале температур 70 ÷ 100 K, затем с повышением температуры растет, достигает максимума при 450 K, после чего снова падает. На рис. 88 показана адсорбция водорода на марганец — хромоксидных катализаторах.

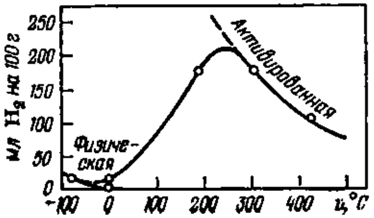


Рис. 88. Изобара адсорбции водорода на катализаторе $MnO_2 + Cr_2O_3$ (по данным Тейлора).

Энергии активации, измеренные для области активированной адсорбции, оказываются во многих случаях того же порядка, что и энергии активации реакции свободного радикала с молекулой. Это позволяет предполагать, что процесс активированной адсорбции сходен с реакцией между атомом и молекулой в газовой фазе, так как на поверхности адсорбента всегда существуют ненасыщенные валентности. Возможно, что активированная адсорбция связана с растяжением молекул на поверхности адсорбента, вызывающим иногда диссоциацию молекул на атомы.

Представления об активированной адсорбции были развиты Тейлором еще в 1931 г., но до настоящего времени экспериментально не полностью обоснованы. Некоторые авторы приписывают энергию активации, вычисленную из изменения скорости адсорбции, процессам растворения, диффузии, миграции или реакции на поверхности, а не самому процессу хемосорбции.

В ряде случаев оптимальные температуры для проведения гетерогенных каталитических реакций лежат в области температур, где наблюдается активированная адсорбция реагирующих веществ. Например, температуры, при которых ведется процесс синтеза аммиака, совпадают с температурами, при которых наблюдается активированная адсорбция азота. Как показывают опыты с изотопами азота, молекула азота при активированной адсорбции не расщепляется на атомы. Хотя процесс изотопного обмена $^{14}N_2 + {}^{15}N_2 \rightarrow 2{}^{14}N^{15}N$ на катализаторе синтеза аммиака при температурах синтеза имеет место, он идет значительно медленнее синтеза. Такой обмен может происходить только за счет разрыва связей в молекулах азота. Но поскольку этот процесс медленный, он не может быть ответственным за более быстрый процесс синтеза аммиака. Следовательно, в реакции синтеза аммиака атомы азота участия не принимают, скорость же процесса активированной адсорбции азота совпадает со скоростью реакции синтеза аммиака.

В некоторых случаях активированная адсорбция является одной из стадий гетерогенного каталитического процесса, но все же ее роль в процессе выяснена недостаточно. Можно предполагать, что активированная адсорбция приводит к деформации адсорбированных молекул и тем самым повышает их реакционную способность. Кроме того, как было сказано выше, энергия диссоциации адсорбированных молекул оказывается ниже, чем энергия диссоциации молекул, находящихся в объеме.

КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ И ПОТОКЕ

§ 11. Кинетика процессов, в которых реагирует одно вещество и продукты реакции не тормозят процесс

Рассмотрим гетерогенные каталитические реакции, когда катализатор твердый, а реагирующие вещества и продукты реакции газообразные. Причем вначале ограничимся случаем, когда реагирует одно вещество, и продукты реакции не тормозят процесса. Примерами такого типа реакций могут быть реакции распада некоторых веществ, например, распад NH_3 на платине, распад метана на угле и др.

Как уже было сказано, в типичном гетерогенном процессе реагируют только те вещества, которые адсорбированы на поверхности. Скорость w гетерогенной химической реакции определяют как количество вещества, реагирующего в единицу времени на единице площади поверхности катализатора

$$w = dx/S\,dt \tag{104}$$

где x — количество реагирующего вещества в момент времени t; S — общая площадь катализатора, на которой идет химический процесс.

Скорость гетерогенного химического процесса согласно основному постулату химической кинетики прямо пропорциональна поверхностной концентрации веществ. Последняя прямо пропорциональна доле поверхности σ, занятой молекулами реагирующего вещества на единице площади катализатора, поэтому можно записать

$$dx/S\,dt = k'\sigma \tag{105}$$

Так как поверхность данного катализатора постоянна, величину общей поверхности катализатора можно ввести в константу скорости процесса k', т. е. принять, что

$$k'S = k \tag{106}$$

Поэтому уравнение (106) запишется в более простом виде

$$dx/dt = k\sigma \tag{107}$$

Площадь, занятую реагирующим веществом на одном квадратном сантиметре поверхности, можно найти, пользуясь адсорбционной теорией Ленгмюра. Сделаем упрощающие предположения: 1) между адсорбированными молекулами не действуют силы притяжения и отталкивания; 2) процесс адсорбции заканчивается тогда, когда все адсорбционные центры на поверхности твердого тела (или жидкости) оказываются занятыми, т. е. на поверхности раздела фаз образуется слой толщиной в одну молекулу (мономолекулярный насыщенный слой); 3) все адсорбционные центры одинаковы во всех отношениях. Тогда можно считать, что скорость процесса адсорбции w_1 будет прямо пропорциональна давлению газа и свободной поверхности катализатора $1 - \sigma$:

$$w_1 = k_1 p (1 - \sigma) \tag{108}$$

где k_1 — константа, характеризующая скорость процесса адсорбции.

Скорость w_2 обратного процесса (десорбции) будет прямо пропорциональна поверхности, занятой реагирующими молекулами

$$w_2 = k_2\sigma \tag{109}$$

где k_2 — константа, характеризующая процесс десорбции.

В момент равновесия скорости обоих противоположных процессов должны быть равны $w_1 = w_2$. Приравнивая правые части

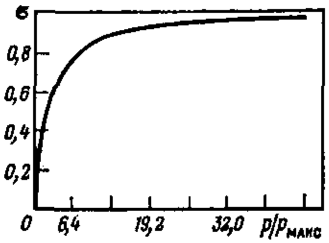


Рис. 89. Зависимость доли поверхности, занятой молекулами реагирующего вещества на единице площади катализатора, от давления.

выражений (108) и (109), находим

$$k_1 p (1 - \sigma) = k_2 \sigma \qquad (110)$$

Решая это уравнение, получим

$$\sigma = k_1 p/(k_2 + k_1 p) \qquad (111)$$

Разделив числитель и знаменатель на k_2 и обозначив

$$k_1/k_2 = b$$

получим

$$\sigma = bp/(1 + bp) \qquad (112)$$

Коэффициент b называют *адсорбционным коэффициентом*. Из уравнения (112) следует, что если адсорбция слабая, то $\sigma \ll 1$, и, следовательно, $b \ll 1$, поэтому величиной bp в знаменателе можно пренебречь. Выражение (112) при этом переходит в

$$\sigma = bp \qquad (113)$$

т. е. при малых давлениях поверхность, занятая адсорбированным веществом, прямо пропорциональна давлению. Эта область получила название области линейной адсорбции. Если адсорбция сильная, то $bp \gg 1$, и в знаменателе выражения (112) можно пренебречь единицей, при этом оно переходит в выражение

$$\sigma = 1 \qquad (114)$$

Это выражение является уравнением асимптоты уравнения (112). Кривая, соответствующая уравнению (112), показана на рис. 89.

Считая, что скорости процессов адсорбции и десорбции много больше скорости химического процесса на поверхности твердого катализатора, т. е. считая, что лимитирующей стадией является стадия химического процесса, и, пользуясь уравнением (112) и вытекающими из него уравнениями, для предельных случаев (113) и (114) можно получить удобные для расчетов уравнения кинетики гетерогенных реакций.

Если реагирует одно вещество и адсорбция его мала, то подставив в выражение (107) значение σ, согласно равенству (113) получаем

$$dx/dt = kbp \qquad (115)$$

Если мы введем обозначение

$$kb = k^* \qquad (116)$$

то выражение (115) запишется в виде

$$dx/dt = k^* p \qquad (117)$$

Как видно, уравнение кинетики гетерогенной реакции в этом случае соответствует уравнению первого порядка, так как концентрация реагирующего вещества, выраженная через его парциальное давление p, входит в выражение (117) в первой степени.

Для интегрирования уравнения (117) надо, очевидно, парциальное давление реагирующего вещества, пользуясь законом Дальтона и уравнением Клапейрона, выразить через число молей. Оно будет равно

$$p = \frac{n_0 - x}{V} RT \qquad (118)$$

где n_0 — число молей исходного вещества в начальный момент времени; x — число молей прореагировавшего исходного вещества; V — общий объем системы

Подставим выражение (118) в (117) и приведем полученное выражение к виду, удобному для интегрирования. Общий объем системы V — величина постоянная, так как процесс в статических условиях обычно ведут при постоянном объеме. Поскольку переход от парциальных давлений к числу молей реагирующего вещества, как видно из рассмотренного примера, очень прост, в дальнейшем это преобразование будем опускать.

Константа k^*, входящая в уравнение кинетики, называется кажущейся константой скорости процесса. Как видно из выражения (116), она является произведением истинной константы скорости химической реакции на адсорбционный коэффициент b.

Примерами реакций, кинетика которых подчиняется уравнению (117), могут служить реакции распада мышьяковистого водорода AsH_3 и фосфористого водорода PH_3 на стекле, распад NO_2 *на золоте, иодистого водорода на платине, метана на угле и др.*

Если реагирующее вещество адсорбируется умеренно, то, подставляя выражение (111) в (107), получим

$$\frac{dx}{dt} = k^* \frac{p}{1 + bp} \qquad (119)$$

Это выражение приближенно можно записать в виде

$$dx/dt = k^* p^{1/m} \qquad (120)$$

Как видно, порядок такой реакции получается дробным. Он равен $1/m$ (m — некоторое целое число). Такой дробный порядок является кажущимся. Истинный порядок реакции, протекающий на поверхности катализатора, является первым. Кажущийся порядок мы получаем потому, что в уравнение кинетики, согласно принятому нами методу расчета, входят величины, характеризующие изменение концентрации вещества не непосредственно на поверхности, а в объеме. В выражение (119) входит не поверхностная концентрация, которая характеризуется величиной σ, а величина, характеризующая содержание реагирующего вещества в объеме, — его парциальное давление p. Поверхностная концентрация, которая прямо пропорциональна величине σ, входит в уравнение кинетики (107) в первой степени, и, следовательно, истинный порядок реакций первый. Примером реакции с дробным кажущимся порядком является реакция распада аммиака на мышьяке.

Если адсорбция реагирующего вещества сильная, то $\sigma = 1$; подставляя (114) в (107), получим

$$dx/dt = k \qquad (121)$$

Кажущийся порядок реакции при этом получается нулевым, т. е. можно считать, что парциальное давление реагирующего вещества в это выражение входит в нулевой степени ($p^0 = 1$). Кроме того, в выражение (121) в противоположность уравнениям (117), (119), (120) входит истинная константа скорости процесса.

Важно отметить, что кажущийся порядок гетерогенных реакций может для одной и той же реакции изменяться от нулевого, когда реакция проводится под большим давлением, через переменный дробный порядок до первого порядка, когда давление реагирующего вещества становится очень малым. Это вполне понятно, если вспомнить следствия, вытекающие из уравнения (111), определяющего поверхность, занятую реагирующим веществом.

§ 12. Кинетика процессов, в которых реагирует одно вещество и продукты реакции тормозят процесс

Рассмотрим кинетику процессов, скорость которых тормозится продуктами реакции. Это может происходить вследствие того, что продукты реакции адсорбируются на поверхности катализатора и тем самым уменьшают поверхность, занятую реагирующим веществом. Таким образом, при расчете поверхности, занятой реагирующим веществом, надо учитывать адсорбцию продуктов распада. Для простоты будем рассматривать процессы, когда адсорбируется, а следовательно, и тормозит процесс только один продукт реакции. Расчет кинетики, когда процесс тормозят несколько конечных продуктов, в принципе проводят тем же путем; это будет показано ниже.

Согласно теории Ленгмюра, если адсорбируются два вещества (исходное и продукт), для скорости w_1 адсорбции исходного вещества А имеем

$$w_1 = k_1 p_A (1 - \sigma_A - \sigma_B) \qquad (122)$$

где k_1 — константа, характеризующая скорость процесса адсорбции вещества А; p_A — парциальное давление этого вещества; σ_A и σ_B — доли поверхности, занятые на единице площади адсорбента или катализатора веществами А и В соответственно.

Величина $1 - \sigma_A - \sigma_B$ есть доля свободной поверхности. Для скорости процесса десорбции вещества А можно написать

$$w_2 = k_2 \sigma_A \qquad (123)$$

В момент равновесия скорости процессов адсорбции и десорбции будут равны и, следовательно:

$$k_1 p_A (1 - \sigma_A - \sigma_B) = k_2 \sigma_A \qquad (124)$$

Для второго вещества (продукта реакции), которое также адсорбируется на поверхности, путем аналогичных рассуждений

получим выражение

$$k'_1 p_B (1 - \sigma_A - \sigma_B) = k'_2 \sigma_B \qquad (125)$$

где k'_1 и k'_2 — константы, характеризующие скорости процессов адсорбции и десорбции соответственно; p_B — парциальное давление образующегося вещества В.

Решая эти два уравнения совместно, находим

$$\sigma_A = bp_A/(1 + bp_A + b'p_B) \qquad (126)$$

и

$$\sigma_B = b'p_B/(1 - bp_A - b'p_B) \qquad (127)$$

где $b = k_1/k_2$ и $b' = k'_1/k'_2$ — адсорбционные коэффициенты веществ А и В соответственно *.

Если реагирует только одно вещество и реакция на поверхности следует уравнению первого порядка (истинный порядок), то уравнение кинетики химического процесса запишется следующим образом:

$$dx/dt = k\sigma_A \qquad (128)$$

Выражение (126) позволяет рассчитать величину поверхности, занятой реагирующим веществом, а тогда с помощью уравнения (128) можно рассчитать кинетику химического процесса.

Рассмотрим несколько случаев такого расчета.

1. Реагирующий газ адсорбируется слабо, продукт реакции умеренно. Из этих условий вытекает, что $bp_A \ll 1$ и этой величиной в знаменателе выражения (126) можно пренебречь, т. е.

$$\sigma_A = bp_A/(1 + b'p_B) \qquad (129)$$

Подставляя (129) в (128), получим

$$dx/dt = k^* p_A/(1 + b'p_B) \qquad (130)$$

Примером реакции, кинетика которой подчиняется уравнению (130), является реакция распада N_2O на платине. Процесс распада тормозит кислород.

2. Реагирующее вещество адсорбируется слабо, продукт сильно. В этом случае, согласно сказанному выше, $bp_A \ll 1$, а $b'p_B \gg 1$ и, следовательно, в знаменателе выражения (126) можно пренебречь единицей и величиной bp_A как очень малыми по сравнению с величиной $b'p_B$, тогда выражение (126) запишется в виде

$$\sigma_A = bp_A/b'p_B \qquad (131)$$

Подставляя (131) в (128), получим

$$dx/dt = k^* p_A/p_B \qquad (132)$$

Примером такого процесса является разложение аммиака на платине. Процесс сильно тормозится образующимся водородом, который адсорбируется на поверхности платины.

* По физическому смыслу b есть константа адсорбционного равновесия.

3. Реагирующее вещество и продукт реакции адсорбируются сильно. В этом случае $bp_A \gg 1$ и $b'p_B \gg 1$. В знаменателе выражения (126) можно пренебречь единицей, следовательно:

$$\sigma_A = bp_A/(bp_A + b'p_B) \tag{133}$$

Подставляя (126) в (128), получим

$$dx/dt = k^* p_A/(bp_A + b'p_B) \tag{134}$$

Примером такой реакции служит реакция дегидратации этанола на оксиде алюминия. Сильно тормозит процесс образующаяся в результате реакции вода.

Так же просто решается задача нахождения уравнений кинетики гетерогенных химических реакций, когда реагируют два вещества. Если вещества адсорбируются на одинаковых адсорбционных центрах и истинный порядок реакции второй, общее уравнение кинетики запишется в следующем виде:

$$dx/dt = k\sigma_A\sigma_B \tag{135}$$

Значения σ_A и σ_B могут быть найдены по уравнениям (126) и (127). Эти случаи мы рассматривать не будем; все уравнения можно получить очень легко, применяя метод, рассмотренный выше.

Если продукты реакции занимают на поверхности большее число адсорбционных центров, чем исходные вещества; на величину Δn, то превращение в сорбционном слое становится возможным только при наличии этих Δh свободных центров адсорбции. В этом случае стехиометрическое уравнение реакции, протекающей в адсорбционном слое, нельзя записать в виде

$$\nu_1 A_{1\,(\text{адс})} + \nu_2 A_{2\,(\text{адс})} + \ldots \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \nu'_1 A'_{1\,(\text{адс})} + \nu'_2 A'_{2\,(\text{адс})} + \ldots$$

а надо записывать

$$\nu_1 A_{1\,(\text{адс})} + \nu_2 A_{2\,(\text{адс})} + \ldots + \Delta n_{\text{адс. центров}} = \nu'_1 A'_{1\,(\text{адс})} + \nu'_2 A'_{2\,(\text{адс})} + \ldots$$

В общем случае

$$\Delta n \neq \sum \nu'_i - \sum \nu_i$$

Если процесс протекает в одну элементарную стадию, то скорость его в прямом направлении будет

$$w_1 = k_1\sigma_{A_1}^{\nu_1}\sigma_{A_2}^{\nu_2}\ldots\sigma_0^{\Delta n} \tag{136}$$

где σ_0 — доля свободной поверхности.

Для обратной реакции

$$w_2 = k_2\sigma_{A'_1}^{\nu'_1}\sigma_{A'_2}^{\nu'_2}\ldots \tag{137}$$

В выражение (137) множитель $\sigma_0^{\Delta n}$ не входит, как и в выражение для скорости процесса десорбции, поскольку в реакции,

протекающей справа налево, не участвуют свободные центры адсорбции. Если $\Delta n < 0$, то множитель $\sigma_0^{|\Delta n|}$ входит в уравнение скорости обратного процесса и не входит в выражение скорости прямого процесса.

Возможны случаи, когда поверхностная химическая реакция осуществляется путем взаимодействия реагентов, один из которых (например, A_1) адсорбирован, а другой (A_2) «налетает» на него из газовой фазы. В этом случае множитель $\sigma_{A_2}^{\nu_2}$ в выражении скорости реакции следует заменить на $p_{A_2}^{\nu_2}$ (p_{A_2} — парциальное давление вещества A_2).

§ 13. Истинная и кажущаяся энергии активации гетерогенных химических реакций

Если построить на основании экспериментальных данных график зависимости логарифма кажущейся константы скорости гетерогенной химической реакции от обратной температуры, то обычно получается прямая, аналогичная получаемой для уравнения Аррениуса (рис. 90). Уравнение, соответствующее прямой, изображенной на рис. 90, запишется так же, как и уравнение Аррениуса:

$$\ln k^* = -E^*/RT + \ln c \tag{138}$$

Если это выражение продифференцировать по температуре, получим

$$d\ln k^*/dT = E^*/RT^2 \tag{139}$$

Величина E^* получила название *кажущейся энергии активации*. Между кажущейся и истинной энергией активации гетерогенной химической реакции существует простая связь, которая легко может быть найдена. Рассмотрим, например, реакцию с участием одного слабо адсорбирующегося газа, когда продукт реакции не тормозит процесса. Согласно равенству (116) кажущаяся константа скорости $k^* = kb$.

Адсорбционный коэффициент b, как было сказано раньше, равен отношению констант скоростей процессов адсорбции и десорбции, т. е. $b = k_1/k_2$.

Подставляя это отношение в кажущуюся константу скорости химического процесса, получим:

$$k^* = kk_1/k_2 \tag{140}$$

Каждая из констант, входящих в выражение (140), является функцией температуры. Из вывода уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра известно, что

$$k_1 = c'/\sqrt{T} \tag{141}$$

где c' — постоянная.

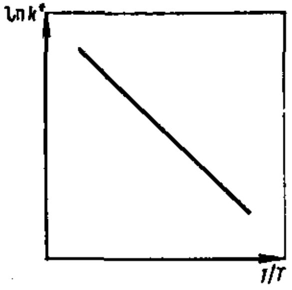


Рис. 90. Зависимость логарифма кажущейся константы скорости от обратной температуры для гетерогенной каталитической реакции.

Константа k_2, характеризующая процесс десорбции, изменяется с температурой так же, как и давление насыщенного пара, т. е.

$$k_2 = c'' e^{-\lambda/RT} \tag{142}$$

где c'' — постоянная величина, не зависящая от температуры; λ — теплота адсорбции.

Константа скорости химической реакции изменяется с изменением температуры по уравнению Аррениуса:

$$k = ce^{-E/RT} \tag{143}$$

Константа скорости процесса адсорбции k_1 с изменением температуры изменяется очень слабо из-за малости изменения $\sqrt{T}$, поэтому можно считать, что эта константа от температуры не зависит. Подставляя выражения (142) и (143) в (140), получим:

$$k^* = ce^{-E/RT} \frac{k_1}{c'' e^{-\lambda/RT}} \tag{144}$$

Логарифмируя это выражение, находим

$$\ln k^* = -\frac{E}{RT} + \frac{\lambda}{RT} + \ln \bar{c} \tag{145}$$

где

$$\bar{c} = ck_1/c''$$

Дифференцируя выражение (145) по T, получаем

$$\frac{d \ln k^*}{dT} = \frac{E - \lambda}{RT^2} \tag{146}$$

Сравнивая выражение (146) с (139), находим, что

$$E^* = E - \lambda \tag{147}$$

где E — истинная энергия активации реакции на поверхности.

Выражение (147) устанавливает связь кажущейся и истинной энергии активации для рассматриваемого случая. Как видно, кажущаяся энергия активации меньше истинной на величину теплоты адсорбции реагирующего вещества *.

Для случая, когда адсорбция реагирующего вещества слабая, а продуктов реакции — сильная, тем же путем получаем

$$E^* = E - \lambda_A + \lambda_B \tag{148}$$

где λ_A и λ_B — теплоты адсорбции вещества А и В соответственно.

Таким образом, для расчета истинных энергий активации необходимо знание теплот адсорбции реагирующих и получающихся веществ. Экспериментально определить эти величины не легко, поэтому они обычно неизвестны. Дело еще осложняется тем, что теплоты адсорбции сильно зависят от степени заполнения поверхности (из-за ее неоднородности).

* Это же отношение легко может быть получено из рис. 90.

§ 14. Кинетика гетерогенных каталитических реакций в потоке *

Режим идеального вытеснения

Если гетерогенная химическая реакция протекает в потоке так, что реагирующие вещества движутся в трубке через неподвижно закрепленный твердый катализатор в отсутствие обратного перемешивания, т. е. в режиме идеального вытеснения, то уравнение материального баланса запишется так же, как и уравнение (137) гл. I. Скорость гетерогенной химической реакции согласно выражению (104) и уравнения (161) гл. I, можно записать

$$w_S = \frac{\partial y}{V \partial t} \frac{\varkappa \rho \, dl}{S_{0V} \rho \, dl} = \frac{\partial y}{V \partial t} \frac{\varkappa}{S_{0V}} \tag{149}$$

где $\varkappa = \rho'/\rho$ (ρ' — площадь сечения реактора, свободная от катализатора; ρ — общая площадь сечения реактора); S_{0V} — площадь единицы объема катализатора, доступная для молекул реагирующих веществ.

Умножая правую и левую части уравнения (162) гл. I на $\varkappa/S_{0V}$ и подставляя в него выражение (149), получим общее уравнение динамики гетерогенной каталитической реакции в режиме идеального вытеснения:

$$-\frac{\varkappa}{S_{0V}} \frac{\partial (uc)}{\partial l} = w_S + \frac{\varkappa}{S_{0V}} \frac{\partial c}{\partial t} \tag{150}$$

Когда в реакторе достигается стационарное состояние

$$\partial c/\partial t = 0 \tag{151}$$

уравнение (150) приобретает вид

$$-\frac{\varkappa}{S_{0V}} \frac{d (uc)}{dl} = w_S \tag{152}$$

Подставляя в него значения

$$u = V/\varkappa\rho \quad \text{и} \quad c = n_{0A_i}(1 - x)/V$$

получим

$$w_S = n_{0A_i} \, dx/S_{0V}\rho \, dl \tag{153}$$

но

$$\rho \, dl = dV' \tag{154}$$

где V' — объем катализатора.

Подставляя (154) в (153), находим

$$w_S = n_{0A_i} \, dx/S_{0V} \, dV' \tag{155}$$

В гетерогенной химической реакции, протекающей в потоке в режиме идеального вытеснения, по завершению переходного периода, когда в каждом сечении концентрации веществ перестают зависеть от времени, устанавливается адсорбционное равновесие. Поэтому нет необходимости выделения лимитирующего процесса,

* Уравнения кинетики гетерогенных химических реакций, протекающих в потоке, выведены впервые Г. М. Панченковым.

т. е. нет необходимости считать, что сорбционные процессы протекают быстро и лимитирующей стадией является стадия химической реакции на поверхности.

Для гетерогенной реакции в кинетической области ее протекания, как известно, количество реагирующего вещества в единицу времени на единицу площади катализатора прямо пропорционально поверхности, занятой реагирующим веществом на единицу поверхности. Поэтому для необратимых реакций

$$w_S = n_{0A_i} \frac{dx}{S_{0V} \rho \, dl} = k' \sigma_{A_1}^{\nu_1} \sigma_{A_2}^{\nu_2} \ldots \sigma_{A_k}^{\nu_k} \qquad (156)$$

а для обратимых реакций

$$w_S = n_{0A_i} \frac{dx}{S_{0V} \rho \, dl} = k_1 \sigma_{A_1}^{\nu_1} \sigma_{A_2}^{\nu_2} \ldots \sigma_{A_k}^{\nu_k} - k_2' \sigma_{A_1'}^{\nu_1'} \sigma_{A_2'}^{\nu_2'} \ldots \sigma_{A_k'}^{\nu_k'} \qquad (157)$$

где σ_{A_i} — поверхность, занятая реагирующим веществом на единицу площади катализатора; ν_i — стехиометрические коэффициенты, если реакция протекает на поверхности в одну стадию; k_i' — константы скоростей реакций.

Поскольку величина $S_{0V}\rho$ для заданных условий опыта постоянна, ее можно ввести в константу скорости. Тогда уравнение (156) можно записать в виде

$$n_{0A_i} \frac{dx}{dl} = k \sigma_{A_1}^{\nu_1} \sigma_{A_2}^{\nu_2} \ldots \sigma_{A_k}^{\nu_k} \qquad (158)$$

где

$$k = k' S_{0V} \rho$$

Рассмотрим несколько примеров гетерогенных газовых реакций, протекающих в потоке, в частности случаи, когда в реакцию вступает один газ.

Пусть реакция в общем виде записывается следующим образом:

$$A \longrightarrow \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_k A_k$$

Общее уравнение кинетики процесса в этом случае, согласно уравнению (158), запишется в виде

$$n_{0A} \frac{dx}{dl} = k \sigma_A \qquad (159)$$

Рассмотрим сначала случаи, когда продукты реакции не тормозят процесса.

1. Если адсорбция реагирующего газа слабая, то поверхность, занятая молекулами исходного вещества A, определяется равенством (113).

Выражая парциальное давление согласно закону Дальтона через мольную долю и общее давление p, находим

$$\sigma_A = b_A \frac{1 - x}{1 + \beta x} p \qquad (160)$$

где $\beta = \nu_1 + \nu_2 + \ldots + \nu_k - 1$; x — доля прореагировавшего исходного вещества.

Подставляя (160) в (159), получим

$$n_{0A} \frac{dx}{dl} = k b_A \frac{1 - x}{1 + \beta x} p \qquad (161)$$

Это дифференциальное уравнение решается путем разделения переменных. После разделения переменных получаем

$$\frac{1 + \beta x}{1 - x} dx = \frac{k b_A p}{n_{0A}} dl \qquad (162)$$

Интеграл в левой части разбивается на сумму двух интегралов, которые легко берутся. После интегрирования получаем

$$k = \frac{n_{0A}}{b_A p l} [-(1 + \beta) \ln (1 - x) - \beta x] \qquad (163)$$

2. Если реагирующий газ адсорбируется умеренно, то площадь, занятая реагирующим веществом, определяется из выражения (112). Поскольку все последующие выкладки просты, то будем сразу писать окончательную форму дифференциального уравнения после того, как парциальные давления в равенстве, определяющем площадь, которая занята реагирующим веществом, выражены через число молей.

Дифференциальное уравнение скорости гетерогенного химического процесса в рассматриваемом случае запишется следующим образом:

$$\frac{dx}{dl} = k \frac{b_A p}{n_{0A}} \frac{1 - x}{1 + b_A p + (\beta - b_A p) x} \qquad (164)$$

Интегрируя, находим

$$k = \frac{n_{0A}}{b_A p l} [-(1 - \beta) \ln (1 - x) - (\beta - b_A p) x] \qquad (165)$$

3. Если адсорбция реагирующего газа сильная, то поверхность, занятая реагирующим веществом, определяется выражением (114) и, следовательно, уравнение (159) приобретает вид

$$dx/dl = k/n_{0A} \qquad (166)$$

После интегрирования находим

$$k = n_{0A} x/l \qquad (167)$$

Рассмотрим теперь основные случаи, когда продукты реакции тормозят процесс. При этом основное кинетическое уравнение сохраняет свой вид (159).

4. Если адсорбция реагирующего газа слабая, адсорбция продуктов реакции умеренная, то

$$\sigma_A = b_A p_A / \left[1 + \sum (b_{A_i} p_{A_i})\right] \qquad (168)$$

Это выражение отличается от ранее выведенного (126) только тем, что в его знаменателе стоит сумма произведений адсорбционных коэффициентов на парциальные давления всех участников

реакции. Эта величина входит в выражение потому, что мы рассматриваем общий случай, когда любое число продуктов реакции (в пределе все продукты реакции) тормозят процесс. Рассуждения, подобные тем, которые применялись при рассмотрении адсорбции двух веществ, приводят к уравнению (168). Оно получается путем решения уже не двух уравнений, а системы уравнений, аналогичных (124) и (125), число которых равно числу адсорбирующихся газов.

Выражая парциальное давление через общее давление и число молей, находим

$$\sigma_A = b_A p \frac{1 - x}{1 + \left[\beta + \sum \left(b_{A_i} \nu_i\right) p\right] x} \qquad (169)$$

Подставляя (169) в (159), получаем

$$\frac{dx}{dl} = k \frac{b_A p}{n_{0A}} \frac{1 - x}{1 + \left[\beta + \sum \left(\beta_{A_i} \nu_i\right) p\right] x} \qquad (170)$$

После интегрирования находим

$$k = \frac{n_{0A}}{b_A p l} \left\{ -\left[1 + \beta + \sum \left(b_{A_i} \nu_i\right) p\right] \ln(1 - x) - \left[\beta + \sum \left(b_{A_i} \nu_i\right) p\right] x \right\} \quad (171)$$

5. Если реагирующий газ адсорбируется слабо, а продукты — сильно, то в знаменателе выражения (168) можно пренебречь единицей и произведением $b_A p_A$ для этого газа, поэтому

$$\sigma_A = b_A p_A / \sum \left(b_{A_i} p_{A_i}\right) \qquad (172)$$

где $\sum \left(b_{A_i} p_{A_i}\right)$ — сумма произведений из адсорбционных коэффициентов на парциальные давления только для конечных продуктов.

Подставляя это выражение в общее кинетическое уравнение (159) и выражая парциальные давления через числа молей, получим

$$\frac{dx}{dl} = k \frac{b_A}{n_{0A} \sum \left(b_{A_i} \nu_i\right)} \frac{1 - x}{x} \qquad (173)$$

а после интегрирования находим

$$k = n_{0A} \frac{\sum \left(b_{A_i} \nu_i\right)}{b_A l} \left[-\ln(1 - x) - x\right] \qquad (174)$$

Это уравнение в частности, описывает кинетику реакции крекинга индивидуальных углеводородов и их смесей на алюмосиликатных катализаторах.

Каталитический крекинг углеводородов, так же как и термический крекинг, является необратимой реакцией первого порядка. В общем виде эту реакцию можно записать следующим образом:

$$A \longrightarrow \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_n A_n$$

где A — исходное вещество; A_i — продукты распада; ν_i — стехиометрические коэффициенты, которые могут быть дробными.

Вещество А может быть как индивидуальным, так и смесью веществ. Например, для крекинга определенной нефтяной фракции под А можно подразумевать эту фракцию, т. е. вещества, входящие в эту фракцию, можно рассматривать как одно вещество.

В результате крекинга углеводородов кроме газа и легкокипящих продуктов образуются высокомолекулярные продукты и так называемый кокс, который является смесью ненасыщенных высокомолекулярных углеводородов. Эти полимеры сильно адсорбируются на поверхности катализатора. Поэтому реакцию каталитического крекинга можно рассматривать как гетерогенную химическую реакцию первого порядка, для которой характерна слабая адсорбция исходных веществ и сильная адсорбция некоторых продуктов реакции. Скорость каталитического крекинга подчиняется уравнению (174), но в $\sum \left(b_{A_i} \nu_i\right)$ входят величины, характеризующие только те вещества, которые тормозят процесс. Эту сумму обозначим B. Тогда уравнение (174) перепишется в виде

$$k = n_{0A} \frac{B}{b_A l} \left[-\ln(1 - x) - x\right] \qquad (175)$$

Уравнение (175) можно записать следующим образом:

$$n_0 x = -n_0 \ln(1 - x) - k b_A l / B \qquad (176)$$

Если за переменные принять $y = n_0 x$ и $z = -n_0 \ln(1 - x)$, то этому уравнению соответствует прямая. Отрезок, который отсекает эта прямая на оси ординат, дает кажущуюся константу скорости реакции $k' = k b_A / B$. На рис. 91 изображена зависимость y от z для крекинга парафинистого газойля на двух катализаторах, содержащих 5 % Al_2O_3 и 95 % SiO_2 (*а*) и 30 % Al_2O_3 и 70 % SiO_2 (*б*).

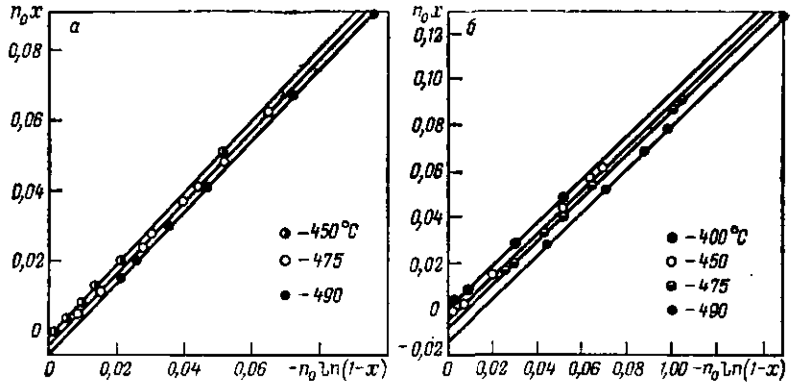


Рис. 91. Кинетика каталитического крекинга газойля (по данным Г. М. Панченкова и Е. П. Кузнецовой) на алюмосиликатных катализаторах.

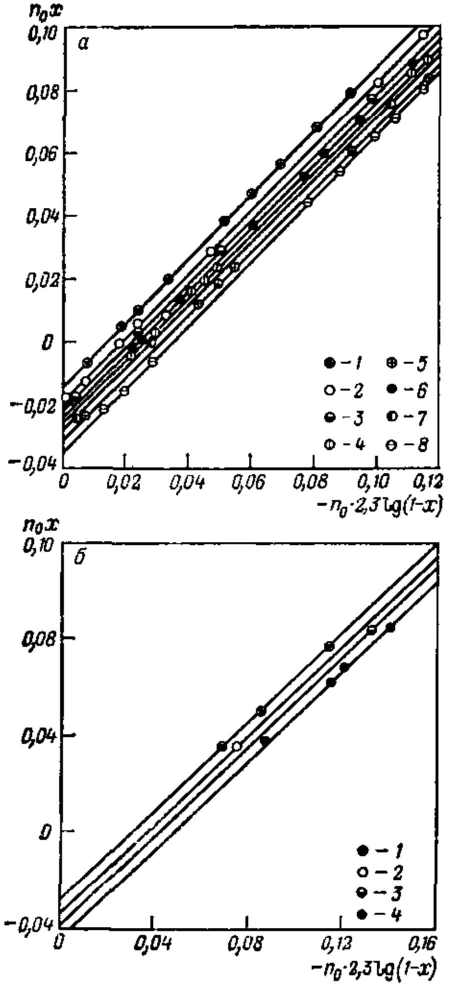


Рис. 92. Кинетика каталитического крекинга изомеров декалина (по данным Г. М. Панченкова и В. В. Красивичева) на алюмосиликатном катализаторе состава 30 % Al_2O_3 + 70 % SiO_2:

а — *транс*-$C_{10}H_{18}$ (*1—5*); смесь *цис*- и *транс*-$C_{10}H_{18}$ (*6—8*); *б* — *цис*-$C_{10}H_{18}$ (*1—4*).

Уравнение (175) оказалось применимым и для описания кинетики крекинга индивидуальных углеводородов в присутствии синтетических алюмосиликатных катализаторов (рис. 92).

Если о скорости процесса судить не по общему превращению, а по выходу промежуточных продуктов, то реакцию крекинга нельзя уже рассматривать как необратимую реакцию первого порядка. В этом случае ее надо рассматривать как последовательную химическую реакцию, так как образующиеся легкокипящие углеводороды подвергаются дальнейшему распаду до конечных продуктов, которыми являются газ и кокс.

Такие уравнения легко могут быть выведены, но мы их рассматривать не будем.

6. Если реагирующий газ и продукты реакции адсорбируются сильно, то согласно (168) имеем

$$\sigma_A = b_A p_A / \left[b_A p_A + \sum \left(b_{A_i} p_{A_i} \right) \right] \tag{177}$$

Дифференциальное уравнение скорости химической реакции имеет вид

$$\frac{dx}{dl} = \frac{k b_A}{n_{0A}} \frac{1 - x}{b_A + \left[\sum \left(b_{A_i} \nu_i - b_A \right) \right] x} \tag{178}$$

После интегрирования получаем

$$k = \frac{n_{0A}}{b_A l} \left\{ - \sum \left(b_{A_i} \nu_i \right) \ln (1 - x) - \left[\sum \left(b_{A_i} \nu_i \right) - b_A \right] x \right\} \tag{179}$$

Аналогичным образом решаются уравнения и для более сложных реакций, когда реагирует несколько веществ или реакция является обратимой.

Продольное перемешивание

При проведении химических процессов в режиме идеального вытеснения возможно нарушение режима за счет продольного перемешивания. В качестве меры интенсивности продольного перемешивания можно ввести величину, аналогичную диффузионному потоку

$$- D_{эфф} \frac{\partial c_{A_i}}{\partial l} \tag{180}$$

где $D_{эфф}$ — эффективный коэффициент диффузии.

Пользуясь выражением для скорости реакции [см. гл. I, уравнение (166)] и рассматривая для простоты только те реакции, в ходе которых объем не изменяется или изменением объема в результате реакции из-за сильного разбавления инертным веществом либо малого превращения можно пренебречь, получим

$$w = - u\, \partial c_{A_i} / \partial l \tag{181}$$

где u — линейная скорость потока.

Подставляя значение производной, найденное из равенства (181), в выражение (180), найдем, что интенсивность обратного потока, вызывающего перемешивание, будет равна

$$D_{эфф} w / u \tag{182}$$

Поток вещества А через единицу площади равен

$$u c_{A_i} \tag{183}$$

Режим идеального вытеснения будет соблюдаться, если

$$D_{эфф} w / u \ll u c_{A_i} \tag{184}$$

или

$$D_{эфф} w / u^2 c_{A_i} \ll 1 \tag{185}$$

Если воспользоваться средней скоростью реакции вдоль потока $\bar{w}$ и средним превращением $\bar{x}$, то количество прореагировавшего вещества вдоль реактора длиной l, имеющего площадь сечения, равную единице, будет равно

$$\bar{w} l = u c_{0A_i} \bar{x} \tag{186}$$

где $\bar{x}$ — среднее относительное количество вещества A_i, прореагировавшее в реакторе длины l.

Отсюда

$$\bar{w} / u c_{0A_i} = \bar{x} / l \tag{187}$$

С некоторым приближением можно в выражение (185) подставить (187), тогда получим

$$D_{эфф} \bar{x} / u l \ll 1 \tag{188}$$

или

$$ul/D_{эфф} = Pe_э \gg 1 \quad (189)$$

где $Pe_э$ — критерий Пекле для продольного перемешивания, безразмерная величина.

Полученные приближенные выражения справедливы как для гомогенных, так и гетерогенных каталитических реакций в потоке в режиме идеального вытеснения.

Из выражения (149) видно, что

$$w_S = wV/S$$

где V — объем, свободный от катализатора.

Подстановка в формулы (181), (185) и (186) вместо w равную ей величину $w_S S/V$ приводит к тем же формулам (188) и (189).

Опыт показывает, что при зернистом катализаторе

$$D_{эфф} \approx ud \quad (190)$$

где d — диаметр зерна.

Подставив (190) в (189), получим

$$l/d \gg 1 \quad (191)$$

Отсюда следует, что продольным перемешиванием можно пренебречь, если вдоль потока по слою катализатора располагается большое число зерен катализатора.

Режим идеального перемешивания

Общее уравнение скорости гетерогенной химической реакции в потоке в режиме идеального перемешивания можно найти методом, аналогичным примененному нами при выводе общего уравнения кинетики гомогенной реакции в потоке в режиме идеального перемешивания.

Пусть реактор будет заполнен твердым катализатором, а реагирующие вещества будут жидкими или газообразными.

Уравнение материального баланса для гетерогенной каталитической реакции в этом случае запишется аналогично уравнению (237) гл. I [см. § 24], но только вместо скорости гомогенной реакции в него войдет скорость гетерогенной реакции w_S, а вместо объема реактора войдет общая доступная реагирующим веществам площадь катализатора S:

$$d\left(c_{A_i}V\right)/dt = c_{0A_i}v_1 - c_{A_i}v_2 - w_S S \quad (192)$$

где c_{0A_i} и c_{A_i} — концентрации вещества A_i на входе и выходе из реактора; V — свободный от катализатора объем реактора; v_1 и v_2 — объемные скорости подачи и отбора реагирующих веществ.

Такое определение V справедливо, если реагирующие и получающиеся вещества газообразны, а если реагируют жидкости, то реактор полностью заполнен жидкостью. Как решаются кинетические задачи, когда жидкость не полностью заполняет реактор и постепенно идет его заполнение, рассмотрено в гл. I, § 24.

Будем рассматривать газовые реакции, тогда V — величина постоянная, и поэтому выражение (192) можно записать в виде

$$V\frac{dc_{A_i}}{dt} = c_{0A_i}v_1 - c_{A_i}v_2 - w_S S \quad (193)$$

откуда

$$w_S = \frac{c_{0A_i}v_1 - c_{A_i}v_2}{S} - \frac{V}{S}\frac{dc_{A_i}}{dt} \quad (194)$$

По этому уравнению можно рассчитывать скорость реакции, если в реакторе изменяется концентрация веществ и, следовательно, происходит изменение давления. Если режим подобран так, что давление в реакторе поддерживается путем соответствующего отбора постоянным, то он является стационарным, т. е.

$$dc_{A_i}/dt = 0 \quad (195)$$

В случае жидких реагирующих веществ условие (195) устанавливается при заполнении объема реактора.

Подставляя (195) в выражение (194), получим

$$w_S = \left(c_{0A_i}v_1 - c_{A_i}v_2\right)/S \quad (196)$$

Концентрации вещества A_i на входе и выходе из реактора соответственно равны

$$c_{0A_i} = n_{0A_i}/v_1 \quad (197)$$

$$c_{A_i} = n_{0A_i}(1 - x)/v_2 \quad (198)$$

где n_{0A_i} — число молей вещества A_i, поступающего в единицу времени в реактор; x — относительное количество вещества A_i, прореагировавшего в реакторе.

Подставляя (197) и (198) в (196), получим

$$w_S = n_{0A_i}x/S \quad (199)$$

Это и есть общее выражение скорости гетерогенной химической реакции, протекающей в потоке в режиме идеального перемешивания при условии постоянства объема реакционной зоны и установления стационарного режима в реакторе.

Подставляя (156) или (157) в (199), получим (для кинетической области)

$$\frac{n_{0A_i}x}{S} = k'\sigma_{A_1}^{\nu_1}\sigma_{A_2}^{\nu_2}\ldots\sigma_{A_k}^{\nu_k} \quad (200)$$

и

$$\frac{n_{0A_i}x}{S} = k_1'\sigma_{A_1}^{\nu_1}\sigma_{A_2}^{\nu_2}\ldots\sigma_{A_k}^{\nu_k} - k_2'\sigma_{A_1}^{\nu_1'}\sigma_{A_2}^{\nu_2'}\ldots\sigma_{A_k}^{\nu_k'} \quad (201)$$

Рассмотрим применение выведенного уравнения скорости гетерогенной химической реакции, протекающей в режиме идеального перемешивания, на примере гетерогенной каталитической реакции

$$A \longrightarrow \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_k A_k$$

Пусть все вещества в объеме находятся в газовой фазе и адсорбируются на поверхности твердого катализатора. Скорость такой реакции согласно (200) будет равна

$$n_{0A} x/S = k' \sigma_A \tag{202}$$

Величина σ_A определяется формулой (168).

Из уравнения реакции вытекает, что

$$n_{A_i} = n_{0A}(1 - x); \qquad n_{A_i} = \nu_i n_{0A} x$$

поэтому

$$\sum n = n_{0A}(1 + \beta x)$$

где

$$\beta = \nu_1 + \nu_2 + \dots - 1$$

Пользуясь законом Дальтона, согласно которому

$$p_{A_i} = n_{A_i} \Big/ \sum n_{A_i} p$$

и подставляя значения парциальных давлений в выражение (168), находим

$$\sigma_A = b_A (1 - x) p/(1 + b_A + bx) \tag{203}$$

где

$$b = \beta + \sum_{i=1}^{n} (b_{A_i} \nu_i)$$

Подставим (203) в (202), получаем уравнение

$$\frac{n_{0A} x}{S} = k' \frac{b_A (1 - x) p}{1 + b_A p + bx} \tag{204}$$

по которому при наличии экспериментальных результатов, дающих значения x при различных n_{0A}, можно легко вычислить константы.

Уравнения скоростей гетерогенных каталитических реакций, протекающих в режиме идеального перемешивания при условии постоянного объема реактора и стационарного режима в нем представляют собой, как видно из общего решения и примера, алгебраические уравнения. Составление таких уравнений не представляет большого труда, поэтому мы ограничимся только приведенным примером.

ГЛАВА XIV

ТЕОРИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

§ 1. Отравление катализатора

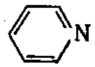
Характеристика действия яда на катализаторы

Для отравления катализатора характерно, что уже весьма малые количества яда существенно, а иногда и полностью дезактивируют катализатор. На рис. 93 показаны характерные кривые снижения каталитической активности платинового катализатора в реакции гидрирования в зависимости от количества введенного яда. Как видно, первые порции яда снижают каталитическую активность на 70—80 % от первоначальной величины, после чего, как правило, токсическая активность яда уменьшается, и кривая полого спадает к оси абсцисс. В целом кривые отравления подчиняются экспоненциальному закону, но начальный участок отравления приближенно можно считать линейным. Это позволило широко применять следующее эмпирическое уравнение:

$$A_{отр}/A_0 = 1 - \alpha c \tag{1}$$

где $A_{отр}$ — активность отравленного катализатора; A_0 — активность катализатора до отравления; α — коэффициент отравления; c — концентрация яда.

С помощью коэффициента отравления можно сравнить действие одного и того же яда на различные катализаторы и действие различных ядов на один и тот же катализатор. Подобное сравнение для платинового катализатора в реакции гидрирования приведены ниже:

Яд		AsH_3	CS_2	
Относительная мольная токсичность $\alpha \cdot 10^7$, моль$^{-1}$	3,71	1,89	1,16	0,56

Сравнение действия яда на адсорбцию реагирующих веществ и катализ

Выше было отмечено определяющее значение адсорбции яда при отравлении. Однако необходимо объяснить, во-первых, высокую токсичность первых порций яда и, во-вторых, то, что довольно часто разные яды, подавляя каталитическую активность, различно влияют на адсорбцию реагирующих веществ. Например, оксид углерода и циан отравляют медь — катализатор гидрирования этилена. Между тем, как видно из приведенных на рис. 94 изотерм адсорбции CO, $(CN)_2$ и H_2, только циан существенно подавляет адсорбцию водорода, а оксид углерода практически ее не изменяет.

Отравляющее действие оксида углерода на процесс гидрирования этилена на меди изучил Пиз. Ниже приведены его данные по снижению активности меди в зависимости от концентрации CO:

Объем CO на 100 г Cu, см³	0,05	0,08	0,33	0,69	1,97	9,14
$A_{отр}/A \cdot 100$, %	11,0	9,3	8,3	7,7	5,0	1,3

Данный случай весьма характерен. Как видно, 0,05 см³ CO отравляет 90 % каталитической активной поверхности. Между тем адсорбционное насыщение соответствует примерно 10 см³ CO. Таким образом, каталитически активной оказывается не вся адсорбционно активная поверхность, а только небольшая ее часть

$$90\ \%\ \text{каталитически активной поверхности} = \frac{0{,}05\ \text{см}^3 \cdot 100}{10\ \text{см}^3} =$$

$$= 0{,}5\ \%\ \text{адсорбционно активной поверхности}$$

Этот результат показывает, что доля каталитически активной поверхности может составлять незначительную часть от всей адсорбирующей реагирующие вещества поверхности и каталитический яд, подавляя активность, незначительно снижает адсорбционную способность катализатора.

Аналогичные закономерности были получены и в других случаях. Так, отравление никелевого катализатора гидрирования этилена сероводородом показало, что каталитически активная поверхность составляет 0,1 % по отношению к адсорбционно активной. Для железного катализатора синтеза аммиака каталитически активная поверхность также составляет 0,1 % по отношению к адсорбционной поверхности, для кварца при окислении оксида углерода 3 % и т. д.

В некоторых случаях удается наблюдать интересное явление, когда после поглощения первых порций яда реакция, требующая высокой активности катализатора, прекращается, а реакция, не требующая особой активности катализатора, продолжается. Так, при добавлении на 1 г платины 2 г сероуглерода прекращается гидрирование ацетофенона, а гидрирование циклогексана может продолжаться, и для полного отравления катализатора нужны дополнительные порции яда. Аналогично проходит отравление платины сероуглеродом при жидкофазном гидрировании дипропил-

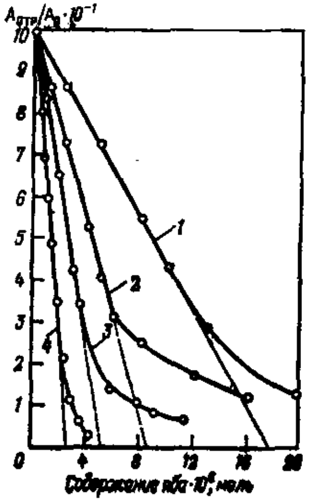
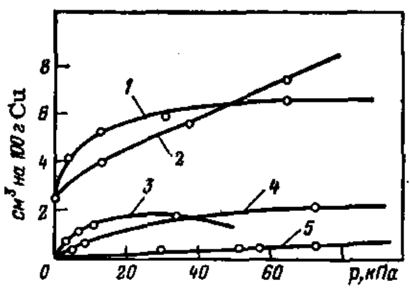


Рис. 93. Типичные изотермы отравления (по данным Макстеда):

1 — гидрирование циклогексана на платине, отравленной пиридином; гидрирование кротоновой кислоты на платине, отравленной циан-ионом (2), мышьяковистым водородом (3), тиофеном (4).



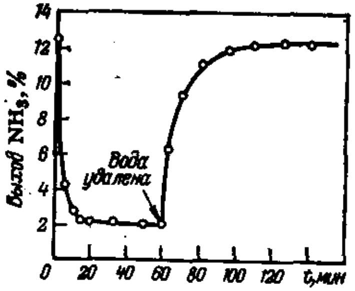


Рис. 94. Изотермы адсорбции оксида углерода, циана, водорода и их смесей на мелкодисперсной меди (по данным Гриффита):

1 — CO; 2 — $(CN)_2$; 3 — H_2 + CO; 4 — H_2; 5 — H_2 + $(CN)_2$.

Рис. 95. Обратимое отравление железного катализатора водой при синтезе аммиака (по данным Эммета и Брунауэра).

кетона, пиперональ и нитробензола. Добавление 0,75 г CS_2 на 1 г платины прекращает гидрирование дипропилкетона, добавление еще 0,45 г CS_2 прекращает гидрирование пиперонала, и все же катализатор может гидрировать нитробензол. Это свидетельствует о том, что каталитически активная часть поверхности катализатора составляет незначительную долю от всей его поверхности, и для разных процессов оказываются активными разные участки поверхности катализатора.

Таким образом, изучение действия яда приводит к заключению, что поверхность катализатора неоднородна, она состоит из совокупности адсорбционных центров различной активности и только некоторые из них являются одновременно и каталитически активными центрами.

Этот вывод является одним из оснований важного теоретического обобщения в гетерогенном катализе — *теории активных центров.*

Степень снижения активности катализатора вследствие адсорбции на его поверхности молекул яда зависит от химической природы последних. Так, изучая восстановление *п*-нитрофенола и амилового спирта на Ni-скелетном катализаторе* в 50 %-ном спиртовом растворе, Д. В. Сокольский и Г. Д. Закумбаева нашли, что добавление KCl, KBr и KI в раствор отчетливо влияют на скорость реакции. При этом были установлены следующие закономерности: увеличение концентрации галогенида сопровождается пропорциональным уменьшением скорости каталитической реакции; торможение возрастает в ряду $Cl^- < Br^- < I^-$ (восстановление *п*-нитрофенола в присутствии иодида калия практически прекращается). Одновременно было установлено, что галогенид-ионы обладают

* Ni-Скелетный катализатор готовят обычно выщелачиванием сплава никеля с каким-либо растворимым в щелочи металлом, например, алюминием, при кипячении в растворе едкого натра или едкого кали. В результате получается активный катализатор с хорошо развитой поверхностью.

значительной адсорбционной способностью на никеле, растущей в ряде $Cl^- < Br^- < I^-$.

Иногда тормозить процесс могут продукты реакции. Например, скорость гидрирования коричного альдегида в спиртовых щелочных растворах выше, чем в 96 %-ном спирте. В последнем процесс тормозится вследствие сильной адсорбции на катализаторе продукта реакции — фенилпропилового альдегида (такие процессы называются процессами с *автоотравлением*). В присутствии щелочи адсорбция фенилпропилового альдегида сильно подавляется, и поверхность катализатора остается свободной в ходе процесса.

Поскольку адсорбция может быть обратимой и необратимой, различают, как уже сказано, обратимое и необратимое отравление. На рис. 95 показана кинетика обратимого отравления парами воды железного катализатора при синтезе аммиака, примерно в 6 раз, а после прекращения подачи воды меньше чем за час восстанавливается до исходного значения.

§ 2. Роль поверхности и пористость катализатора

Активная поверхность катализатора

Для правильного учета влияния химического состава катализатора на скорость химической реакции необходимо в первом приближении рассчитывать скорость процесса на единицу площади катализатора. На это серьезное внимание было обращено впервые в работах Г. М. Панченкова и К. В. Топчиевой, посвященных алюмосиликатным катализаторам. При таком расчете обычно учитывается только та площадь катализатора, которая доступна молекулам реагирующих веществ. Но, как показывают опыты по отравлению катализаторов (см. выше), не вся поверхность катализатора, доступная молекулам реагирующего вещества, является каталитически активной. В случае алюмосиликатных катализаторов для определения активной поверхности процесса крекинга углеводородов можно использовать кинетические данные по отложению кокса на поверхности катализатора. Строго говоря, сопоставлять скорости реакции на различных катализаторах надо с учетом доли активной поверхности от общей, и расчет скорости необходимо производить на единицу площади активной поверхности.

Если константы скоростей процесса крекинга как индивидуальных углеводородов, так и нефтяных фракций, а также реакции диспропорционирования водорода в углеводородах рассчитывать на единицу доступной площади катализатора, то активность алюмосиликатных катализаторов зависит от соотношения в них атомов алюминия и кремния. Наибольшей каталитической активностью обладают катализаторы, содержащие 30—40 % Al_2O_3 и 60—70 % SiO_2. Рентгенографическое исследование активных образцов алюмосиликатных катализаторов показало, что они представляют вполне определенное химическое соединение типа минерала монтмориллонита, а не простую механическую смесь оксидов. Работами Г. М. Панченкова с сотр. доказано, что ответственными за катализ в алюмосиликатных катализаторах являются атомы или ионы алюминия.

По Г. К. Борескову, активность катализатора, если ее определять константой скорости процесса, отнесенной к единице площади катализатора, зависит только от его химического состава. Различия в значениях общей поверхности и поверхности, активной для каталитического процесса для пористых катализаторов с развитой внутренней поверхностью Г. К. Боресков объясняет тем, что при достаточно большой скорости реакции, скорость диффузии может оказаться недостаточной для выравнивания концентраций реагирующих веществ в глубине зерна и на его поверхности. Вследствие этого количество реагирующего вещества на внутренней части поверхности может оказаться меньше, чем на внешней поверхности зерна, и поэтому работающая поверхность составит лишь некоторую долю от всей внутренней поверхности. Этим самым отрицается энергетическая неравноценность атомов, находящихся на поверхности носителя и на поверхности кристаллов.

Вопрос о причинах различия общей поверхности, доступной реагирующим молекулам, и каталитически активной поверхности нельзя считать решенным. По-видимому, предельным будет случай, когда каталитическая активность целиком определяется только химическим составом катализатора. Более распространены случаи, когда активность катализатора определяется не только его химическим составом, но и энергетическим состоянием атомов катализатора (например, платина на силикагеле и алюмосиликатах).

Неоднородность поверхности

При теоретическом истолковании гетерогенных процессов должна быть принята во внимание не только неравноценность понятий активных центров адсорбции и катализа. Оказывается, что и адсорбционно активные центры на поверхности ряда адсорбентов далеко не равноценны энергетически. Рассмотрим, например, в плане применимости уравнения Ленгмюра (см. гл. XIII, § 13) адсорбцию хлора на силикагеле.

Уравнение Ленгмюра

$$\sigma = bp/(1 + bp) \tag{2}$$

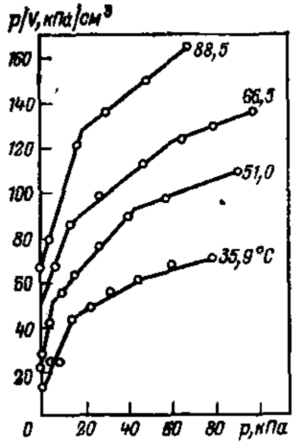
может быть записано в следующем виде:

$$V = \frac{V_{нас}\,(p/p_{1/2})}{1 + (p/p_{1/2})} \tag{3}$$

где V — объем адсорбированного вещества; $V_{нас}$ — объем адсорбированного вещества при насыщении; p — давление адсорбированного вещества над сорбентом; $p_{1/2}$ — давление при половине насыщения.

Из выражения (3) получаем формулу, которую легко проверить на опыте

$$\frac{p}{V} = \frac{p}{V_{нас}} + \frac{p_{1/2}}{V_{нас}} \tag{4}$$



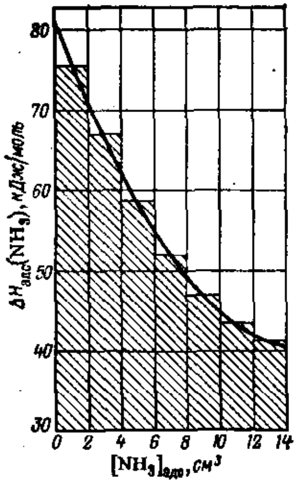


Рис. 96. Изотермы адсорбции хлора на силикагеле (по данным Браунауэра).

Рис. 97. Теплоты адсорбции при последовательной подаче аммиака на железный катализатор (по данным Тейлора).

Таким образом, в координатах $p/V - p$, если адсорбция подчиняется уравнению Ленгмюра, должна получаться прямая, тангенс угла наклона которой дает обратный объем адсорбированного вещества при насыщении $1/V_{нас}$. Из отрезка, отсекаемого на оси ординат, можно рассчитать параметр $p_{1/2}$, который связан с изменением энтропии ΔS и энтальпии ΔH следующим соотношением:

$$p_{1/2} = e^{-\Delta S/R_e \Delta H/RT} \qquad (5)$$

Однако во многих случаях опыт не дает подобной линейной зависимости.

Типичный пример приведен на рис. 96, на котором в координатах $p/V - p$ показаны данные, полученные при изучении адсорбции хлора на силикагеле при разных температурах. Как видно из рисунка, линейная зависимость не наблюдается, но условно возможно выделить в узких интервалах давления линейные участки изотерм.

Каждый из прямолинейных отрезков будет соответствовать адсорбции на участках поверхности, характеризующихся разными, приблизительно постоянными, значениями теплот адсорбции. Уточняя (см. § 9 настоящей главы), можно заменить дискретное распределение адсорбционных центров по теплотам адсорбции непрерывным, но принципиально это не меняет основного вывода — поверхность силикагеля адсорбционно неоднородна и представляет собой совокупность адсорбционных центров с различными адсорбционными потенциалами.

Аналогичные результаты получены и для других адсорбентов. Как правило, неоднородность поверхности является функцией химической природы вещества, а возникает в результате соответствующего способа получения и обработки адсорбента. Например, алюмогели, приготовленные осаждением аммиаком из растворов сернокислого алюминия, обладают неоднородной поверхностью, а алюмогели, полученные парофазным гидролизом трихлорида алюминия, как правило, адсорбционно однородны.

Наличие энергетически неоднородной поверхности типично для активных катализаторов. На рис. 97 приведены данные по теплотам адсорбции аммиака на железном катализаторе в зависимости от последовательной адсорбции все новых и новых порций газа. Видно, что по мере заполнения поверхности теплота адсорбции закономерно убывает. Первоначально адсорбция идет на центрах с наибольшим адсорбционным потенциалом, и только по мере их заполнения проявляется адсорбционная активность более бедных энергией участков поверхности. Ступенчатая кривая, изображенная на этом рисунке, понятно, идеализирована; на самом деле, вероятно, правильней было бы истинное распределение изображать непрерывной линией.

Пористость катализатора

В гетерогенном катализе большое влияние на скорость реакции оказывает пористость твердых катализаторов. Распределение пор по радиусам может быть таким, что часть поверхности окажется недоступной для реагирующих молекул из-за их размера. Кроме того, скорость реакции может уменьшаться вследствие затруднения диффузии молекул внутрь пор.

В пористых зернах твердого катализатора возможны три типа массопередачи. Если средний пробег молекул газа больше диаметра пор, то будет наблюдаться течение Кнудсена. Течение Кнудсена при давлении $p \approx 10^5$ Па и $l \approx 10^{-5}$ см наблюдается при радиусе пор меньше 10^{-5} см. Коэффициент диффузии Кнудсена определяется формулой $D_K = 1/3\bar{v}d$, поэтому его можно включить в обычное уравнение диффузии. При $p \approx 10^5$ Па в порах, диаметр которых $d < 10^{-4}$ см, длина среднего свободного пробега значительно меньше диаметра пор и соударения молекул газа будут чаще, чем соударения со стенками капилляра. В этом случае скорость диффузии не зависит от радиуса пор; происходит объемное течение газа с коэффициентом диффузии, соответствующим формуле

$$D = 1/3\bar{v}l$$

где $\bar{v}$ — средняя скорость молекулы газа; $l = kp$ (см) (если p выражено в Па, то $k \approx 1$).

Оба эти течения не зависят от перепада давления вдоль поры. Если устанавливается перепад давления, то имеет место вынужденное течение газа.

При длине среднего свободного пробега во много раз больше диаметра пор вынужденное течение не отличимо от течения Кнудсена и не зависит от перепада давления.

Если средний свободный пробег мал по сравнению с диаметром пор и устанавливается перепад давления, течение газа, возникающее из-за наличия перепада, накладывается на объемное течение газа. Коэффициент диффузии, характеризующий вынужденное течение газа, может быть найден с помощью уравнения Хагена — Пуазейля. Он равен

$$D_p = r^2 cRT/8\eta$$

где r — радиус поры; c — молярная концентрация всех присутствующих молекул; η — вязкость газа.

При $p \approx 10^5$ Па для газов $\eta \approx 10^{-7}$ Па·с и для пор $r = 10^{-4}$ см значение $D_p \approx 10^{-1}$ см^2/с, т. е. вынужденное течение в малых порах конкурирует с объемной диффузией.

Для быстрых реакций, сопровождающихся увеличением числа молей, во внутренних полостях гранул может развиваться значительное давление. В случае капилляров с $r > 10^{-2}$ см вынужденное течение оказывается более быстрым и избыточное давление не развивается. Перепад давления в слое неподвижного катализатора, когда реакцию проводят при небольших давлениях, недостаточен, чтобы вызвать вынужденное течение сквозь капилляры зерен катализатора, и поток омывает зерна снаружи. В этом случае реагирующие вещества достигают внутренней поверхности вследствие течения Кнудсена или объемного течения.

При низкой теплопроводности катализатора в зерна его могут возникать большие градиенты температур.

§ 3. Теория активных центров Тейлора

Неравноценность понятий активного центра катализа и адсорбционного центра, а также экспериментально установленный факт энергетической неоднородности поверхности активных образцов послужил поводом к созданию Тейлором в середине 20-х годов первой теории активных центров.

Атомы любой металлической поверхности любого реального тела энергетически неравноценны и находятся в разных степенях валентного насыщения. Одни из них являются нормальными элементами кристаллической решетки и полностью валентно насыщены, другие связаны с решеткой лишь одной валентностью и обладают несколькими ненасыщенными валентными связями. Последние атомы правильнее было бы считать не элементами кристаллической решетки, а адсорбированными на поверхности кристалла атомами той же химической природы. Между этими двумя предельными типами атомов помещаются атомы, насыщенность которых определяется положением, занимаемым ими в кристаллической решетке на плоской поверхности, на ребрах или «пиках», образованных углами кристалла и различными дефектами на его поверхности.

По Тейлору, различные степени насыщенности соответствуют различным уровням кристаллической активности; наибольшей (а в некоторых случаях и исключительной) каталитической активностью обладают наименее валентно-насыщенные атомы, и, наоборот, наименьшей каталитической активностью — наиболее валентно-насыщенные, находящиеся в плоскости кристаллической грани.

Теория Тейлора не дала конкретного аппарата, позволяющего идентифицировать и определять активные центры — для того или иного процесса, но все же ее значение велико. Тейлором впервые было показано, что каталитический процесс обусловлен не всей массой поверхностного вещества катализатора, а лишь отдельными его частями, находящимися энергетически в особом положении.

Шваб и Питч сделали попытку уточнить и конкретизировать взгляды Тейлора, приняв, что активные центры локализованы на линиях излома кристаллической поверхности. Они считали, что значения теплот адсорбции на ребрах, углах кристаллов и на границах кристаллических зерен больше, чем на остальной поверхности, а энергия активации гетерогенных реакций на этих местах соответственно меньше. Эти положения были подтверждены данными о реакциях между кристаллическим телом и растворенным в омывающем кристалл растворителе вторым реагентом, в результате которых образуются окрашенные продукты. Например, при помещении кристалла $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в спиртовой раствор H_2S черный CuS образуется сначала на ребрах кристалла, а затем распространяется на всю поверхность. При взаимодействии кристалла $K_4Fe(CN)_6$ с растворенным в эфире $FeCl_3$ синее окрашивание первоначально наблюдается также на ребрах. Однако все эти эксперименты относятся собственно не к гетерогенному катализу, а к гетерогенному процессу между твердым и растворенным веществом. Для каталитических же процессов надежных экспериментальных данных, подтверждающих преимущественную активность тех или других геометрических мест кристалла, пока не получено. Рассмотренная теория «адлинеации», имеющая определенное значение) при описании образования новых фаз и роста кристаллов, в теории гетерогенного катализа большого распространения не получила.

С позиции теории Тейлора Пальмером и Констейблом была изучена реакция дегидрирования спиртов на медном катализаторе

$$RCH_2OH \xrightarrow{Cu} RCHO + H_2 \tag{6}$$

Пытаясь определить структуру активных центров меди, авторы исследовали зависимость активности меди от способа приготовления и последующей обработки. Оказалось, что медь, приготовленная электролитическим осаждением из чистого $CuSO_4$ на медном электроде или восстановлением гидразингидратом раствора $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, каталитически полностью неактивна даже при последующем прогревании при 370 °C.

Констейбл показал, что каталитически активная медь может быть получена: а) пропусканием над медной сеткой аммиака при 820 °C, причем в результате разложения аммиака и частичного образования нитрида меди происходит сильное разрыхление поверхности металла; б) быстрым восстановлением солей меди и CuO монооксидом углерода; в) термическим разложением медных солей одноосновных жирных кислот.

Это было истолковано следующим образом: при электроосаждении или химическом осаждении меди из раствора основная пространственная решетка уже готова и медленное прибавление атомов способствует образованию правильной структуры. Лишь высокотемпературная обработка в аммиаке нарушает правильное расположение поверхностных слоев, и на поверхности образуются активные группировки атомов. При быстром восстановлении или разложении медных солей получаются первоначально свободные атомы меди, которые кристаллизуясь, образуют кристаллы неправильной формы с искаженными поверхностными гранями. На поверхности, таким образом, остаются не вошедшие в правильную кристаллическую решетку активные группы атомов. Следовательно, по Констейблу, в активном образце гетерогенного катализатора должны быть такие группы атомов, процесс кристаллизации которых еще не завершен. Эти группы атомов и являются активными центрами.

§ 4. Связь между энергией активации и предэкспоненциальным множителем

Впервые Констейбл, а вслед за ним Шваб, А. А. Баландин, С. З. Рогинский и другие исследователи обратили внимание на то, что почти во всех случаях между параметрами Z и E уравнения Аррениуса

$$k = Ze^{-E/RT} \tag{7}$$

15 Зак. 860

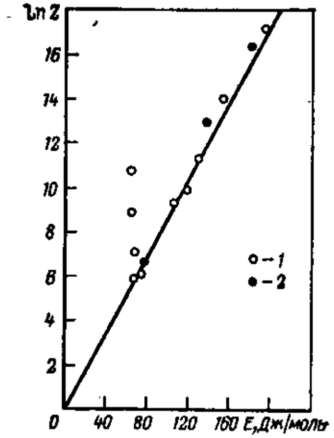


Рис. 98. Связь между энергией активации и предэкспоненциальным множителем для реакции окисления изооктана и циклогексана (по данным С. З. Рогинского):
1 — изооктан; 2 — циклогексан.

для реакции, изучаемой на катализаторах различной химической природы, или по-разному обработанных, имеется связь, которая выражается уравнением

$$Z = ae^{E/n} \quad (8)$$

или в логарифмическом виде

$$\ln Z = \ln a + E/n \quad (9)$$

где a и $1/n$ — константы.

На рис. 98 показан для примера один из случаев подобной зависимости, наблюдаемой при окислении изооктана и циклогексана на различных катализаторах. Кроме двух выпадающих точек (для реакции окисления изооктана с особо активными катализаторами Pt и Pd), все остальные довольно четко укладываются на прямую, причем константа $\ln a$ равна нулю (наиболее типичный и часто встречающийся случай), а $1/n = 3{,}75 \cdot 10^{-4}$.

Наличие такой зависимости тем более удивительно, что, казалось бы, никакой связи между E и Z не должно быть, так как E непосредственно связано с адсорбционным потенциалом активных центров, а Z с точностью до множителя пропорциональности есть число активных центров на единице поверхности или единице массы катализатора. До сих пор полного теоретического истолкования этой интересной опытной закономерности нет.

Между тем ее существование приводит к весьма большим трудностям в сравнительной оценке активности катализаторов. Действительно, переход к катализатору с большей энергией активации, казалось бы, должен был привести к меньшей общей активности его. Однако одновременное и, как правило, пропорциональное увеличение предэкспоненциального множителя нивелирует действие активационного члена и приводит примерно к тому же значению активности катализатора.

Наиболее рациональное объяснение связи между E и Z на основе теории активных центров дано Швабом.

Как показано выше, маловероятно, чтобы вся поверхность катализатора была активна, а существуют активные центры. Эти центры обладают различной энергией. По статистическим и термодинамическим причинам они должны быть тем более многочисленны, чем ниже их энергия. Увеличение числа активных центров соответствует увеличению значения Z. В то же время активные центры должны быть тем менее эффективны, чем ниже их энергия, т. е. с уменьшением энергии активных центров растет значение E.

Таким образом, становится понятным, что высокая энергия активации связана с высоким значением Z.

Рассмотренные в предыдущих параграфах взгляды получили свою дальнейшую конкретизацию и развитие в современных теориях активных центров в гетерогенном катализе.

АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ НА НЕОДНОРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

§ 5. Недостаточность модели однородной поверхности в катализе и адсорбции

Рассмотренная выше теория кинетики гетерогенных процессов основывалась на трех основных положениях.

1. Поверхность однородна в каталитическом и адсорбционном отношении, т. е. все адсорбционные центры характеризуются одними и теми же теплотами адсорбции и на всех каталитически активных центрах процесс идет с одной и той же энергией активации.

2. Между адсорбированными молекулами на поверхности нет какого-либо взаимодействия. Существуют только силы связи между адсорбционными центрами и молекулами адсорбированного вещества.

3. При адсорбции поверхность покрывается мономолекулярным слоем адсорбированного вещества.

Отсюда следует выведенное выше (гл. XIII, § 13) уравнение Ленгмюра

$$\sigma = \frac{(k_1/k_2)\,p}{1 + (k_1/k_2)\,p} = \frac{bp}{1 + bp} \quad (10)$$

на использовании которого и были построены все кинетические расчеты. Адсорбционный коэффициент $b = k_1/k_2$, если адсорбция обратима, есть не что иное, как константа равновесия между веществом на поверхности и в газовой (или жидкой) фазе

$$b = \frac{\sigma}{p\,(1 - \sigma)} = b_0 e^{-\Delta H/RT} = b_0 e^{Q/RT} \quad (11)$$

где b_0 — коэффициент, связанный с энтропией адсорбции; ΔH — энтальпия адсорбции; Q — теплота адсорбции.

Таким образом, применимость уравнения Ленгмюра требует постоянства b, т. е. постоянства Q для всех адсорбционных центров на поверхности.

Между тем мы уже встречались с примерами, когда уравнение Ленгмюра (см. рис. 96) не выполняется, а теплоты адсорбции закономерно изменяются с ростом степени заполнения поверхности адсорбированным веществом (см. рис. 97). Очевидно, что в этих случаях и для описания каталитического процесса могут стать непригодными кинетические методы, развитые на основании применения уравнения Ленгмюра.

При описании кинетических закономерностей таких реакций можно исходить из двух предпосылок: с одной стороны, принять, что поверхность неоднородна каталитически или адсорбционно, т. е. отвергнуть первое положение теории Ленгмюра; с другой — учесть, что между молекулами в адсорбционном слое имеет место взаимодействие, т. е. отвергнуть второе положение теории Ленгмюра. С результатами использования обеих этих предпосылок мы познакомимся ниже.

§ 6. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях

Теория адсорбционных и каталитических явлений на неоднородных поверхностях в основном разработана советскими исследователями. Наиболее систематически статистические методы учета неоднородности рассмотрены в работах С. З. Рогинского.

В результате генезиса на поверхности образца (адсорбента или катализатора) могут иметь место различные нарушения кристаллической решетки, микропоры, разрывы, избыточные атомы, частицы примеси и т. д. Каждое из этих нарушений, с одной стороны, может обладать различными адсорбционными и каталитическими свойствами, с другой — изменять свойства близлежащих участков поверхности.

Наиболее удобно различие в свойствах участков поверхности описывать с помощью двух величин: теплоты адсорбции Q для адсорбционных свойств и энергии активации E для каталитических свойств. Участки с различными значениями Q или E расположены хаотически, но они проявляются группами с одинаковым (или приблизительно одинаковым) значением Q (или E). Например, при адсорбции вначале происходит адсорбция на участках с наибольшим значением Q, затем по мере их заполнения на участках с все более и более низким значением теплоты адсорбции.

Чтобы вывести определенные количественные закономерности, прежде всего надо знать, какое число центров адсорбции или катализа обладает данным значением Q или E. Если по условиям опыта или фактическому состоянию активной поверхности центры адсорбции можно подразделить на ряд групп, внутри которых теплота адсорбции постоянна (или в среднем постоянна), то получим ряд участков с различными значениями $Q_1, Q_2, \ldots, Q_i$ теплот адсорбции. Для каждого из этих участков в отдельности применимо уравнение Ленгмюра

$$\sigma_i = \frac{b_0 \exp(Q_i/RT)}{1 + b_0 \exp(Q_i/RT)\, p} \quad (12)$$

Для того чтобы получить долю всей поверхности с неоднородным составом адсорбционных центров, занятую адсорбированным веществом, необходимо просуммировать выражение (12) по всем участкам с разными значениями теплот адсорбции:

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = \sum_i \frac{b_0 \exp(Q_i/RT)}{1 + b_0 \exp(Q_i/RT)\, p} \quad (13)$$

Для большинства реальных систем подобная модель, однако, будет идеализирована. Действительно, для сильно неоднородных поверхностей, т. е. для таких, у которых Q (или E) изменяются в широких пределах от $Q_{макс}$ до $Q_{мин}$ (или от $E_{мин}$ до $E_{макс}$), выделение участков с заданным значением определяется экспериментальными условиями: например, в случае адсорбции аммиака на железе (см. § 5 и рис. 97) — количеством введенного газа при измерении теплоты адсорбции. В самом деле, естественнее предположить, что Q изменяется непрерывно от высоких значений адсорбционного потенциала к низким. Тогда необходимо ввести функцию распределения $\rho(Q)$ или $\rho(E)$, которая дает долю поверхности, занятую участками с теплотой адсорбции от Q до $Q + dQ$ или характеризуемую энергией активации от E до $E + dE$.

Функция распределения для различных поверхностей может иметь различное аналитическое выражение. Практически пользуются формулами, с большей или меньшей точностью выражающими действительное распределение. Таковы, например, следующие функции распределения:

1) равномерная $\rho(Q) = A$
2) линейная $\rho(Q) = \beta Q + \text{const}$
3) показательная $\rho(Q) = \gamma Q^n$
4) экспоненциальная $\rho(Q) = \alpha e^{-mQ}$

где A, β, γ, n, α, m — некоторые постоянные.

На рис. 99 показаны графики функций распределения для различных случаев. Для однородной поверхности теплота адсорбции (и энергия активации) постоянна для всех участков; на графике функция распределения изобразится острым пиком (рис. 99, *а*). Для непрерывных распределений график будет представлять некоторую кривую; площадь, заключенная между ней и ординатами Q_1 и Q_2, как показано на рис. 100, т. е. площадь ABQ_2Q_1 дает числовое значение доли адсорбционных центров, на которых адсорбция идет с теплотой от Q_1 до Q_2.

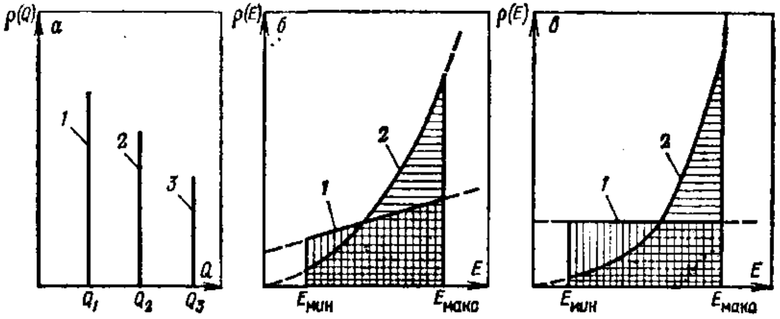
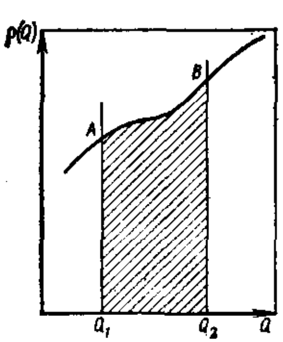


Рис. 99. Различные типы функции распределения $\rho(Q)$ и $\rho(E)$:
а — дискретная функция распределения, отдельный пик (*1*, *2* или *3*) соответствует однородной поверхности; *б* — линейная (*1*) и показательная (*2*); *в* — равномерная (*1*) и экспоненциальная (*2*).



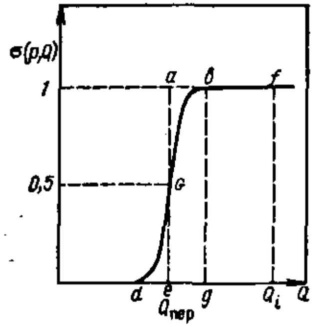


Рис. 100. *Доля адсорбционных центров со значением теплот адсорбции от Q_1 до Q_2 на графике зависимости $\rho(Q)$ от Q.*

Рис. 101. Зависимость $\sigma(p, Q)$ от Q.

Поскольку функция распределения выражает долю поверхности, обладающую данным свойством в определенных пределах значений, она по своему смыслу должна быть нормирована

$$\int_{(S)} \rho(Q)\, dQ = 1 \qquad \text{или} \qquad \int_{(S)} \rho(E)\, dE = 1 \tag{14}$$

т. е. интеграл от функции распределения по всем значениям данного свойства, которыми обладает рассматриваемая поверхность, взятый по всей поверхности, должен быть равен единице.

Введение функции распределения позволяет найти аналитический вид различных функциональных соотношений для поверхности катализатора или адсорбента. Для конкретного расчета, конечно, необходимо знать вид функции $\rho(Q)$ или $\rho(E)$.

Выведем, например, уравнение изотермы адсорбции на неоднородной поверхности с равномерным распределением $\rho(Q) = A$ по теплотам адсорбции, изменяющимся от $Q_{мин}$ до $Q_{макс}$. Тогда

$$\sigma = \frac{\int_{Q_{мин}}^{Q_{макс}} \sigma(p, Q)\, \rho(Q)\, dQ}{\int_{(S)} \rho(Q)\, dQ} = \int_{Q_{мин}}^{Q_{макс}} \sigma(p, Q)\, \rho(Q)\, dQ =$$

$$= \int_{Q_{мин}}^{Q_{макс}} \frac{A b_0 e^{Q/RT} p}{1 + b_0 e^{Q/RT} p}\, dQ = A b_0 p RT \int_{Q_{мин}}^{Q_{макс}} \frac{e^{Q/RT}}{1 + b_0 e^{Q/RT} p}\, d\left(\frac{Q}{RT}\right) =$$

$$= ART \ln \frac{1 + b_0 \exp(Q_{макс}/RT)\, p}{1 + b_0 \exp(Q_{мин}/RT)\, p} = ART \ln \frac{1 + b_{макс} p}{1 + b_{мин} p} \tag{15}$$

Поскольку адсорбция в первую очередь будет происходить на центрах с большей теплотой адсорбции, при средних заполнениях

поверхности адсорбированным веществом обычно выполняются условия $b_{макс} p \gg 1$ и $b_{мин} p \ll 1$, откуда получаем приближенную форму уравнения

$$\sigma \approx ART \ln b_{макс} p \tag{16}$$

Таким образом, равномерному распределению соответствует логарифмическая изотерма, экспериментально полученная для электрохимических процессов А. Н. Фрумкиным и А. И. Шлыгиным и теоретически обоснованная М. И. Темкиным.

В общем случае изотерма адсорбции на неоднородной поверхности имеет вид

$$\sigma = \int_{Q_{мин}}^{Q_{макс}} \sigma(p, Q)\, \rho(Q)\, dQ = \int_{Q_{мин}}^{Q_{макс}} \frac{b_0 e^{Q/RT} p}{1 + b_0 e^{Q/RT} p}\, \rho(Q)\, dQ \tag{17}$$

Далеко не при всяком виде функции распределения интеграл (17) берется в элементарных функциях или приводит к удобным конечным формулам, как это имело место в случае равномерного распределения. Поэтому неслучайно, что в теории неоднородных поверхностей значительное внимание уделяется приближенным методам расчета. Остановимся на методе, разработанном С. З. Рогинским.

Рассмотрим ход функции $\sigma(p, Q)$ с изменением Q (рис. 101). Кривая сначала экспоненциально возрастает, имеет точку перегиба, *после чего стремится к предельному значению* $\sigma = 1$. Поскольку

$$\frac{\partial^2 \sigma(p, Q)}{\partial Q^2} = \frac{b_0 p e^{Q/RT}}{(RT)^2 (1 + b_0 p e^{Q/RT})^3} (1 - b_0 p e^{Q/RT}) \tag{18}$$

абсцисса точки перегиба равна

$$Q_{пер} = -RT \ln b_0 p \tag{19}$$

и соответственно ордината

$$\sigma_{пер} = 0{,}5 \tag{20}$$

Кривая на рис. 101, за исключением участка больших значений Q, почти симметрична относительно точки перегиба и, следовательно, площадь *abc* приблизительно без учета части кривой при больших Q, равна площади *dce*. Это обстоятельство позволяет заменить площадь, ограниченную кривой $\sigma(p,Q)$ и ординатой при некотором Q_i, приближенно равной ей площадью, ограниченной ординатами при $Q_{пер}$ и Q_i и параллельной оси абсцисс прямой $\sigma = 1$.

Рассмотрим, как будет изменяться заполнение различных участков поверхности при разных степенях адсорбции. На рис. 102 приведен график зависимости функции $\rho(Q)$ от Q. При небольшом

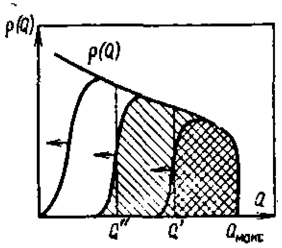


Рис. 102. Изменение доли заполненной поверхности при последовательной адсорбции.

количестве введенного в систему адсорбирующегося вещества заполняются участки с наибольшей теплотой адсорбции, например, от $Q_{\text{макс}}$ до Q'. При дальнейшем введении вещества заполняются участки с меньшими теплотами адсорбции, например, до Q''. Таким образом, граница, отделяющая занятые участки от свободных, сдвигается с ростом давления справа налево; доля заполненной поверхности изображена штриховкой. Аналитически доля заполненной поверхности при каждом данном давлении будет равна интегралу (17), взятому в пределах от наименьшей теплоты адсорбции до $Q_{\text{макс}}$. Однако используя приближенное равенство площадей (см. рис. 101), образованных ординатой $Q_{\text{пер}}$, проходящей через точку перегиба кривой $\sigma(p, Q)$, можно заменить этот интеграл более простым, равным площади, образованной этой ординатой, кривой $\rho(Q)$ и ординатой при $Q_{\text{макс}}$. Тогда получим общее выражение для изотермы адсорбции

$$\sigma \approx \int\limits_{Q_{\text{пер}} = -RT \ln b_0 p}^{Q_{\text{макс}}} \rho(Q)\, dQ \tag{21}$$

где нижний предел определяется абсциссой точки перегиба кривой $\sigma(p, Q)$.

Следует указать, что это приближение будет обосновано при соблюдении двух условий: во-первых, касательная в точке перегиба должна быть перпендикулярна оси абсцисс, и во-вторых, расстояние dg (см. рис. 101) должно быть значительно меньше $Q_{\text{макс}} - Q_{\text{мин}}$, т. е. поверхность должна иметь достаточно широкий интервал адсорбционно-энергетической неоднородности.

Используя изложенные соображения, выведем изотерму адсорбции для экспоненциального распределения $\alpha \exp(-mQ)$

$$\sigma = \alpha \int\limits_{Q_{\text{пер}}}^{Q_{\text{макс}}} e^{-mQ}\, dQ = \alpha/m\,[\exp(-mQ_{\text{пер}}) - \exp(-mQ_{\text{макс}})] \tag{22}$$

Поскольку $Q_{\text{пер}} = -RT \ln b_0 p$, а $Q_{\text{макс}} = -RT \ln b_0 p_{\text{мин}}$, выражение (22) приобретает вид

$$\sigma = \alpha/m\,[\exp(mRT \ln b_0 p) - \exp(mRT \ln b_0 p_{\text{мин}})] = \\ = \alpha/m\,[(b_0 p)^{mRT} - (b_0 p_{\text{мин}})^{mRT}] \tag{23}$$

При $p_{\text{мин}} \ll p$ (т. е. при $Q_{\text{макс}} \gg Q_{\text{пер}}$) это уравнение может быть упрощено и представлено в виде, соответствующем изотерме Фрейндлиха

$$\sigma \approx ap^{1/n}$$

где

$$a = (\alpha/m)\,(b_0)^{mRT} \qquad 1/n = mRT \tag{24}$$

В табл. 41 представлены уравнения изотерм для некоторых распределений, полученные приближенным методом.

Таблица 41. Уравнение изотермы адсорбции для различных типов функций распределений

Тип функции распределения	$\rho(Q)$	Точное уравнение изотермы	Приближенное уравнение изотермы
Равномерная	A	$\sigma = ART \ln \frac{p}{p_{\text{мин}}}$	$\sigma = a \ln p$
Показательная	$\gamma(Q_{\text{макс}} - Q)$	$\sigma = \frac{\gamma}{n+1} RT \left(\ln \frac{p}{p_{\text{мин}}}\right)^{n+1}$	
Экспоненциальная	αe^{-mQ}	$\sigma = \frac{\alpha}{m} b_0^{mRT} \left(p^{mRT} - p_{\text{мин}}^{mRT}\right)$	$\sigma \approx ap^{1/n}$

Используя приближенный метод, можно найти также и распределение $\rho(Q)$, если известен аналитический вид опытной изотермы, а, кроме того, изобары и изостеры для различных распределений.

Из интеграла (21) непосредственно получим

$$\rho(Q) = -d\sigma(p, Q)/dQ \tag{25}$$

где знак минус указывает, что с ростом заполненных участков уменьшается теплота адсорбции. Учитывая приближенное равенство, используемое при выводе уравнения (23), уравнение (25) можно изменить. Действительно

$$dQ = -d\,(RT \ln b_0 p) = -RTd \ln p \tag{26}$$

поскольку $d \ln b_0 = 0$, получаем

$$\rho(Q) = d\sigma(p)/RTd \ln p \tag{27}$$

Если известен аналитический вид опытной изотермы, по уравнению (27) получаем функцию распределения. Например, пусть опытные изотермы имеют вид:

$$\sigma = a \ln p + e \tag{28}$$

и

$$\sigma = ap^{1/n} + e \tag{29}$$

Тогда для первого случая

$$\rho(Q) = \frac{d\,(a \ln p)}{RTd \ln p} = \frac{a}{RT} = A \tag{30}$$

а для второго

$$\rho(Q)\, \frac{d\,(ap^{1/n})}{RTd \ln p} = \frac{ap}{RT}\, \frac{d\,(p^{1/n})}{dp} = \frac{a}{nRT}\, p^{1/n} \tag{31}$$

Наряду с адсорбционно-неоднородными поверхностями могут существовать и поверхности неоднородные каталитически, т. е. такие, у которых на различных активных центрах процесс идет

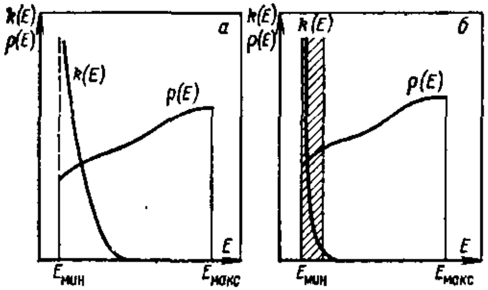


Рис. 103. Функция распределения для каталитически неоднородной поверхности (*а*) и полоса, контролирующая каталитический процесс (*б*).

с различной энергией активации, от некоторого $E_{мин}$ до $E_{макс}$. Поэтому следует рассмотреть функцию распределения активных центров по энергии активации $\rho(E)$. На рис. 103 показан график функции распределения в координатах $\rho(E)-E$. Иногда удобнее функцию распределения выражать через удельную скорость каталитического процесса.

$$k = k_0' e^{-E/RT} \qquad (32)$$

Поскольку последняя зависит от энергии активации, то $k = k(E)$ также даст энергетическое распределение активных центров. Заметим, что $k(E)$ будет иметь наибольшее значение при $E_{мин}$ и экспоненциально падать с ростом E.

Для однородной поверхности, когда реагирует одно слабоадсорбирующееся вещество, скорость процесса равна

$$w = k_0' e^{-E/RT} \sigma(p) = k_0' b_0 p e^{-E/RT} = k_0 p e^{-E/RT} \qquad (33)$$

где

$$k_0' b_0 = k_0$$

Для каждого i-того участка неоднородной поверхности скорость равна

$$w_i = k_0 p \exp(-E_i/RT)\, \rho_i(E_i) \qquad (34)$$

где $\rho_i(E_i)$ — доля i-тых активных центров от общего их числа.

Для всей поверхности получаем

$$w = \int_{E_{мин}}^{E_{макс}} w_i\, dE = k_0 p \int_{E_{мин}}^{E_{макс}} e^{-E/RT} \rho(E)\, dE = k_0 p \Big|_{E_{мин}}^{E_{макс}} S(E) \qquad (35)$$

где $S(E)$ — результат интегрирования.

Поскольку энергия активации входит в экспоненту, заведомо выполняется неравенство

$$S(E_{мин}) \gg S(E_{макс}) \qquad (36)$$

Следовательно, скорость определяется значением $E_{мин}$:

$$w \approx k_0 p S(E_{мин}) \qquad (37)$$

Если в ходе реакции поверхность не изменяется, т. е. не происходит самоотравления и блокировки активных центров, процесс идет только на небольшой доле активных центров, обладающих наименьшими энергиями активации. В этом случае на графике

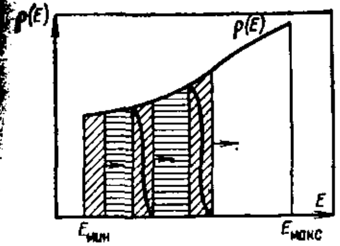


Рис. 104. Сдвиг контролирующей полосы при блокирующем отравлении в случае антибатности $\rho(Q)$ и $\rho(E)$ (контролирующая полоса помечена косой штриховкой).

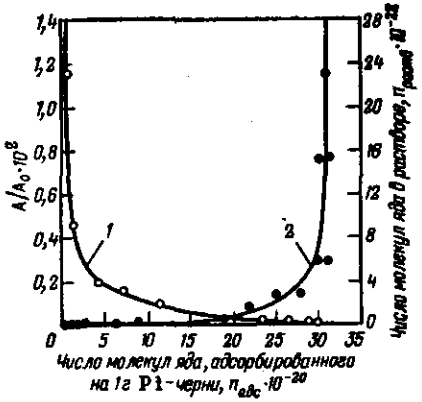


Рис. 105. Отравление платиновой черни сулемой при катализе разложения перекиси водорода (по данным В. П. Лебедева, Г. И. Зыковой и Ю. П. Симанова):

1 — изотерма отравления $A/A_0 = f(n_{адс})$; *2* — изотерма адсорбции сулемы на платиновой черни $n_{адс} = f(n_{раств})$.

(см. рис. 103, *б*) имеется полоса, прилегающая к краю распределения с минимальной энергией активации, которая контролирует ход всего процесса в целом.

Казалось бы, наиболее просто проверить каталитическую неоднородность поверхности, отравляя катализатор каким-либо ядом. Тогда по мере отравления, если теплота адсорбции яда на центрах тем больше, чем меньше на них энергия активации каталитического процесса, контролирующая полоса сдвигается в сторону больших энергий активации (рис. 104), причем каждому заполнению поверхности ядом $\sigma(n)$ будет соответствовать определенное положение контролирующей полосы, а следовательно, и определенное значение опытной энергии активации.

Теоретически можно представить и другие случаи корреляции между $\rho(E)$ и $\rho(Q)$, приводящие к другим эффектам смещения контролирующей полосы. Однако довольно часто каталитическая неоднородность может быть замаскирована адсорбционной однородностью поверхности по отношению к яду. В этом случае яд, равномерно распределяясь по активным центрам с различной энергией активации, уменьшает общее число активных центров, но не изменяет энергетической характеристики процесса.

В описании явления отравления на неоднородных поверхностях теоретически спорным является и выбор в качестве основного уравнения отравления для однородной поверхности приведенного выше простого линейного закона

$$A/A_0 = 1 - \alpha' n \qquad (38)$$

где n — число нанесенных молекул яда.

Таблица 42. Энергия активации разложения H_2O_2 на платиновой черни, отравленной сулемой

Число молекул сулемы на 1 г платиновой черни	Относительное отравление A/A_0	Энергия активации E, кДж/моль
0	1	46,9
1,71	0,46	46,4
7,20	0,015	41,8
11,45	0,010	41,0
23,30	0,0036	39,3
26,50	0,0026	45,6
28,80	0,0016	39,3
29,80	0,0011	41,8
30,10	0,0010	41,8
30,20	0,00070	44,3
30,50	0,00045	42,7
30,60	0,00036	44,8
	Средняя	43,0

Предполагается, что уравнение (38) должно всегда выполняться для однородных поверхностей и для поверхностей, в которых каталитическая неоднородность завуалирована адсорбционной неоднородностью.

Между тем выше мы видели, что линейный закон выполняется, как правило, лишь при малых количествах яда. Рассмотрим, например, подробнее отравление сулемой платиновой черни при распаде пероксида водорода. Адсорбция сулемы описывается уравнением Ленгмюра. Приведенные в табл. 42 данные показывают, что даже при очень больших относительных отравлениях и при заполнениях поверхности ядом, близких к адсорбционному насыщению (т. е. в условиях, когда адсорбционная неоднородность вряд ли уже могла маскировать каталитическую неоднородность), энергия активации остается неизменной и равной энергии активации на неотравленном катализаторе.

Казалось бы, соблюдены все условия для того, чтобы отравление следовало линейной изотерме. Однако приведенные на рис. 105 опытные данные показывают, что во всем интервале заполнения поверхности ядом линейный закон отравления не выполняется.

Дело в том, что уравнение (38) выведено в предположении простой блокировки активных центров молекулами яда. Оно не учитывает имеющих место на однородной и тем более на неоднородной поверхности процессов бесполезной для отравления затраты яда, увеличивающейся по мере роста его поверхностной концентрации.

§ 7. Взаимодействие молекул в адсорбционном слое

Первым толчком к развитию теории процессов на неоднородных поверхностях явилось обнаружение понижения теплот адсорбции по мере роста заполнения поверхности (см. гл. XIV, § 2). Однако

неоднородность поверхности по теплотам адсорбции может возникнуть в ходе самого адсорбционного процесса в результате взаимодействия между адсорбирующимися молекулами и поверхностными атомами твердого тела. Проблема катализа в этом аспекте рассмотрена Н. И. Кобозевым и Ю. М. Гольдфельдом.

На рис. 106 схематически представлено распределение адсорбционного потенциала φ на поверхностных атомах твердого тела. При этом предполагается, что местами максимума адсорбционного потенциала являются точки соприкосновения атомов твердого тела. Пусть на одном из центров, например a_5, произошла адсорбция молекулы B_1. В результате насыщения адсорбционных сил центра произойдет спад адсорбционного потенциала. Вследствие плотности упаковки атомов твердого тела этот спад не будет локализован около центра a_5, а распространится на соседние центры a_3, a_4, a_6, a_7. Ослабление адсорбционного потенциала будет уменьшаться по мере удаления от a_5 по закону

$$\varphi_r = \varphi_0 - \varphi_0 f(r) \qquad (39)$$

где φ_r — потенциал адсорбционного центра на расстоянии r от занятого центра; φ_0 — потенциал адсорбционного центра на бесконечно большом расстоянии от занятого (бесконечность следует понимать как расстояние, на котором влияние адсорбции уже не будет сказываться на энергетические характеристики центров адсорбции); $f(r)$ — функция, уменьшающаяся с ростом r, т. е. $\partial f(r)/\partial r < 0$.

Если на соседнем с a_5 центре произойдет адсорбция второй молекулы B_2, неминуемо последует дальнейшее снижение адсорбционного потенциала на близлежащих центрах. Принудительное сближение в результате адсорбции двух молекул B_1 и B_2 будет связано с затратой работы, которая равна разности адсорбционных потенциалов на расстоянии r друг от друга [выражение (39)] и адсорбционного потенциала при бесконечном удалении φ_0

$$A = [\varphi_0 - \varphi_0 f(r)] - \varphi_0 = -\varphi_0 f(r) \qquad (40)$$

Отсюда сила взаимодействия f между молекулами равна

$$f = \frac{\partial A}{\partial r} = \varphi_0 \frac{\partial f(r)}{\partial r} \qquad (41)$$

Но поскольку $\partial f(r)/\partial r < 0$, то и $f < 0$, т. е. молекулы в адсорбционном слое отталкиваются друг от друга. Это взаимное отталкивание молекул в адсорбционном слое не является результатом влияния их собственных молекулярных полей, а возникает в результате ослабления адсорбционного потенциала поверхности вследствие адсорбции.

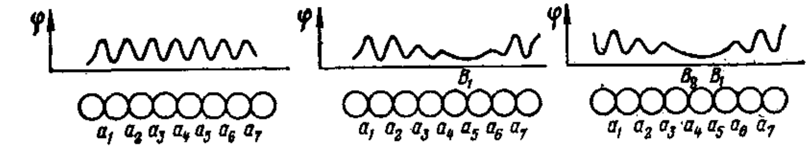


Рис. 106. Распределение адсорбционного потенциала φ на поверхностных атомах твердого тела.

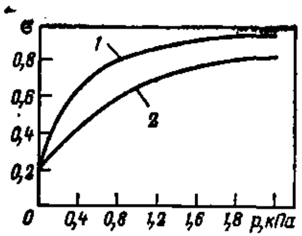


Рис. 107. Изотермы адсорбции при отсутствии (*1*) и наличии (*2*) взаимодействия в адсорбционном слое.

Отталкивание молекул приведет к тому, что теплота адсорбции будет уже не постоянна в ходе процесса, а явится функцией заполнения поверхности

$$Q(\sigma) = Q_0[1 - \varphi(\sigma)] \tag{42}$$

Поскольку с увеличением заполнения теплота адсорбции падает, имеем

$$\partial Q(\sigma)/\partial\sigma < 0 \tag{43}$$

откуда

$$\partial\varphi(\sigma)/\partial\sigma > 0 \tag{44}$$

Перейдем к рассмотрению адсорбционных явлений с учетом взаимодействия в адсорбционном слое. Подставляя в уравнение Ленгмюра (12) значение $Q(\sigma)$ из (42), получим изотерму адсорбции с учетом взаимодействия молекул в адсорбционном слое:

$$\sigma = \frac{b_0 \exp\{Q_0[1 - \varphi(\sigma)]/RT\}\, p}{1 + b_0 \exp\{Q_0[1 - \varphi(\sigma)]/RT\}\, p} \tag{45}$$

При малых заполнениях поверхности членом $\varphi(\sigma)$ в выражении (45) можно пренебречь и уравнение совпадет с уравнением ленгмюровской изотермы. При больших заполнениях (т. е. при больших равновесных давлениях p) уже нельзя пренебречь снижением адсорбционного потенциала и равновесное заполнение поверхности будет медленнее расти с ростом давления, чем это должно было бы происходить при отсутствии взаимодействия (рис. 107).

Рассмотрение опытных данных удобнее проводить в координатах p/σ—p, в которых уравнение Ленгмюра дает прямую линию

$$\frac{p}{\sigma} = \frac{1}{b} + p \tag{46}$$

а уравнение (45), начиная с некоторых p, дает выпуклую кривую (рис. 108, *а*)

$$\frac{p}{\sigma} = \frac{1}{b_0} \exp\left\{-\frac{Q_0[1 - \varphi(\sigma)]}{RT}\right\} + p \tag{47}$$

На рис. 108, *б* приведены опытные данные для адсорбции пропилена и оксида углерода на меди. Как видно, адсорбция CO — пример типичной ленгмюровской адсорбции, а C_3H_6 — пример адсорбции с отталкиванием в адсорбционном слое.

Отталкивание между адсорбированными молекулами должно сказаться также и на кинетике десорбции. В случае ленгмюровской адсорбции кинетика десорбции должна подчиняться уравнению первого порядка

$$-\partial\sigma/\partial t = k e^{-Q_0/RT}\sigma \tag{48}$$

Энергия активации десорбции тоже не должна изменяться в ходе процесса. Между тем, при наличии сил отталкивания в адсорбционном слое кинетика подчиняется уравнению

$$-\frac{\partial\sigma}{\partial t} = k \exp\left\{-\frac{Q_0[1 - \varphi(\sigma)]}{RT}\right\}\sigma \tag{49}$$

приводящему к кинетическому порядку выше первого. Энергия активации в этом случае растет по мере уменьшения степени заполнения поверхности. Например, порядок процесса десорбции пропилена с меди — выше первого, а энергия активации изменяется в соответствии с теоретическим предсказанием, как это видно из приведенных ниже экспериментальных данных:

Степень заполнения	0,65	0,53	0,29	0,16
$E_{дес}$, кДж/моль	31,0	38,5	46,4	46,4
$k_{дес}$, $с^{-1}$	$2{,}4 \cdot 10^4$	$4{,}4 \cdot 10^5$	$1{,}9 \cdot 10^6$	$4{,}5 \cdot 10^6$

Основные закономерности сорбции могут быть объяснены энергетической неравноценностью адсорбционных мест и взаимодействием адсорбированных молекул между собой и молекулами или атомами сорбента. В одних случаях преобладает влияние неоднородности поверхности и влиянием взаимодействия сорбированных молекул можно пренебречь, в других случаях существенно взаимодействие сорбированных молекул.

Общий способ учета взаимодействия сорбированных молекул предложен Г. М. Панченковым, В. С. Голубевым и Е. Е. Голубевой. Этот метод позволяет получить как простое следствие ряд ранее предложенных уравнений сорбции.

Формально процесс мономолекулярной сорбции можно представить как химическую реакцию

$$\text{Сорбируемое вещество} + \text{Свободные места на сорбенте} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \text{Сорбированное вещество} \tag{а}$$

где k_1 и k_2 — константы скорости сорбции и десорбции.

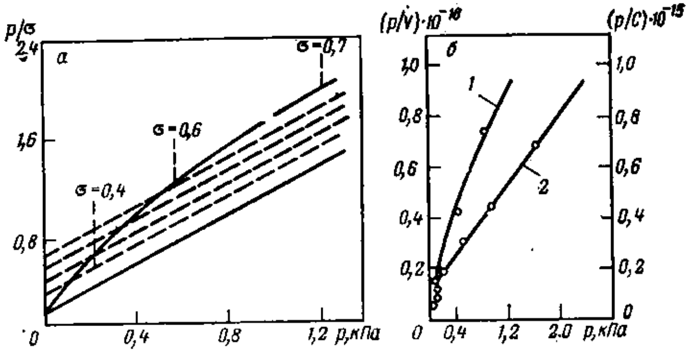


Рис. 108. Проявление взаимодействия в адсорбционном слое.

а — теоретические кривые; *б* — адсорбция пропилена (*1*) и оксида углерода (*2*) на меди (по данным Н. И. Кобозева и Ю. Н. Гольдфельда).

Пусть p — давление сорбируемого вещества; q — концентрация сорбированного вещества; q_0 — общая концентрация свободных мест на адсорбенте. Когда взаимодействие сорбированных молекул отсутствует, концентрация свободных мест равна $q_0 - q$. При наличии взаимодействия между сорбированными молекулами концентрация свободных мест является некоторой функцией заполнения поверхности. Обозначим ее $\varphi(q)$. Уравнение скорости реакции (а) при условии, что каждая молекула занимает одно свободное место, имеет вид

$$dq/dt = k_1 p\varphi(q) - k_2 q \quad (50)$$

При насыщении $q = q_0$ и $dq_0/dt = 0$, поэтому для необратимой хемосорбции $\varphi(q_0) = 0$. Можно допустить, что функция $\varphi(q)$ монотонно убывает от максимального значения при $q = 0$, когда взаимодействие сорбированных молекул отсутствует, до нуля при $q = q_0$. При $q > q_0$ функция $\varphi(q)$ не рассматривается.

Если n сорбируемых молекул занимают одно свободное место, то в соответствии с реакцией (а) получим в самом общем виде уравнение кинетики сорбции:

$$dq/dt = k_1 p^n \varphi(q) - k_2 q \quad (51)$$

Из уравнения (51) следует общее уравнение изотермы сорбции, в котором учтено взаимодействие сорбированных молекул

$$p = \left[\frac{k_2 q}{k_1 \varphi(q)}\right]^{1/n} \quad (52)$$

Предположим, что число свободных мест N убывает с заполнением поверхности прямо пропорционально числу этих свободных мест, т. е.

$$-dN/dq = \alpha N \quad (53)$$

где q — число заполненных мест; α — коэффициент пропорциональности.

Физически это может быть следствием действия сил отталкивания между сорбированными молекулами, проявляющихся на близких расстояниях, или наличия нескольких центров для сорбции. Интегрирование выражения (53) при условии, что $q = 0$, $N = N_0 = q_0$ дает

$$\ln N/q_0 = -\alpha q \quad (54)$$

или

$$N = q_0 e^{\alpha q} \equiv \varphi(q) \quad (55)$$

Подставляя (55) в (50) и положив $dq/dt = 0$, получим

$$p = \frac{k_2}{k_1 q_0} q e^{-\alpha q} \quad (56)$$

Из выражения (56) следует уравнение изотермы хемосорбции, аналогичное полученному другим способом М. И. Темкиным:

$$q = \frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{k_1 q_0}{k_2} p\right) - \frac{1}{\alpha} \ln q \quad (57)$$

Уравнение кинетики необратимой сорбции, когда $k_2 = 0$, в соответствии с (50) и (55) имеет вид

$$dq/dt = k_1 p q_0 e^{-\alpha q} \quad (58)$$

Интегрируя уравнение (58) и считая, что при $t = 0$ $q = 0$, получаем при $p = \text{const}$ уравнение, предложенное С. З. Рогинским и Я. Б. Зельдовичем:

$$q = \frac{1}{\alpha} \ln(k_1 \alpha p q_0 t + 1) \quad (59)$$

§ 8. Роль дефектов кристаллов в катализе

Механическая обработка металлов, введение примеси и действия излучений высоких энергий на твердые кристаллические вещества, используемые как катализаторы, во многих случаях повышают их каталитическую активность. Это заставляет предположить, что возникающие при этом дефекты в строении кристаллов связаны определенным образом с каталитическими центрами на их поверхности. Дефекты в кристаллах подразделяют на *нульмерные*, *одномерные* и *двухмерные*. Нульмерные (точечные) дефекты в свою очередь подразделяются на *энергетические, электронные и атомные*.

Энергетические дефекты проявляются в виде *фононов* *, являющихся результатом тепловых движений в кристалле. Колебания атомов в твердом теле можно рассматривать как совокупность акустических волн с частотами от 10^2 до 10^{13} Гц. К энергетическим дефектам кристаллов относятся временные несовершенства решетки — возбужденные состояния, вызванные действием радиации (света, рентгеновского или γ-излучения, α-излучения, потока нейтронов).

К электронным дефектам относятся избыточные электроны, недостаток электронов (дырки) и экситоны. Последние представляют собой парные дефекты, состоящие из электрона и дырки, которые связаны кулоновскими силами.

Атомные дефекты проявляются или в виде вакансий: вакантных узлов кристаллической решетки (дефекты Шотки), смещений атомов из узлов в междуузлия (дефекты Френкеля) или в виде внедрения в решетку чужеродных атомов или ионов. В ионных кристаллах для сохранения электронейтральности кристалла концентрации дефектов Шотки и Френкеля должны быть одинаковы.

В реальном кристалле вакансии постоянно зарождаются и исчезают. Общее число вакансий в кристалле подчиняется формуле Больцмана:

$$n_в = n \exp(-E_в/kT)$$

где $n_в$ и n — число вакансий и атомов в единице объема кристалла соответственно.

Энергия активации процесса образования вакансии Шотки $E_в \approx 1$ эВ, поэтому при 295 К $n_в/n \approx 10^{14}$, при 600 К — 10^{-5} и при

* Квант звуковой энергии аналогично кванту световой энергии фотону называется *фононом*.

900 К — 10^{-2}. Энергия образования дефекта внедрения равна 3 ÷ 5 эВ.

Точечные вакансии могут объединяться в групповые вакансии. Такие группы вакансий образуют либо сферические поры, либо плоские круговые полости. Сферические поры образуются в ионных кристаллах, а круговые полости в слоистых структурах, таких, как графит или цинк.

К линейным (одномерным) дефектам кристаллической решетки относятся *дислокации*. Простейшими видами дислокаций являются краевые и винтовые. Если одна из атомных плоскостей обрывается внутри кристалла, то место ее обрыва образует краевую дислокацию. Винтовые дислокации плоскостей представляют собой систему, похожую на винтовую лестницу.

Дислокации при наличии невысоких напряжений в кристалле очень подвижны и активно взаимодействуют между собой и любыми другими дефектами решетки. Огибая препятствия, дислокации искривляются, образуя дислокационные петли, которые могут отшнуровываться. При взаимодействии движущихся дислокаций с препятствиями происходит рост их числа (размножение). В недеформированных металлических кристаллах через площадь в 1 см проходит $10^6 \div 10^8$ дислокаций.

К двухмерным (плоскостным) дефектам кристаллов относятся границы между зернами кристаллов, внешняя поверхность кристалла и ряды линейных дислокаций. Кроме того, реальный кристалл состоит из большого числа малых блоков, немного дезориентированных друг относительно друга. Линейный размер блоков лежит в пределах 10^{-6} — 10^{-4} см.

Дефекты в кристаллической решетке возникают и в тех случаях, когда в решетке нарушена стехиометрия. Твердые тела, в которых имеется избыток или недостаток одного компонента, относятся к нестехиометрическим соединениям. Например, в решетку хлорида натрия можно легко ввести атомы натрия. Избыточные атомы натрия занимают в ней такие же регулярные положения, как и ионы Na^+, а освобождающиеся электроны захватываются вблизи вновь образовавшихся анионных вакансий, которые (когда они свободны) являются центрами эффективного положительно заряда. Электроны, захваченные анионными вакансиями, называют F-центрами.

Интересными катализаторами являются твердые вещества, обладающие полупроводниковыми свойствами. В возникновении полупроводниковых свойств большое значение имеют примеси, играющие роль дефектов и вызывающие образование новых дефектов.

Пользуясь зонной теорией твердого тела, можно классифицировать вещества на *проводники*, *полупроводники* и *диэлектрики* (изоляторы). В твердом кристаллическом теле, так же как и в атоме, электроны могут занимать только строго определенные дискретные энергетические уровни. Если интересно поведение валентных электронов в кристалле, удобно воспользоваться упрощенной энергетической схемой. Согласно этой схеме можно принять, что валентные электроны могут находиться только в двух разрешенных энергетических зонах: *в валентной зоне*, соответствующей нормальным (невозбужденным) состояниям валентных электронов, и в ближайшей к ней зоне возбужденных состояний — *зоне проводимости*.

Если валентная зона заполнена не полностью, то кристалл является проводником. Если валентная зона заполнена полностью, но покрывает зону возбужденных состояний, то часть электронов из валентной зоны будет переходить в зону проводимости и эти электроны станут электронами проводимости. В валентной же зоне за счет ухода электронов появляются дырки. В этом случае вещество ведет себя как проводник, его проводимость обусловлена не только наличием электронов проводимости, но и наличием дырок. Дырки ведут себя как положительные заряды. Заполнение дырки электроном при дефиците электронов равносильно передвижению положительного заряда. Эти два типа распределения электронов по энергетическим зонам характерны для металлов.

Если в кристалле полностью заполненная валентная зона отделена от свободной зоны проводимости *запрещенной зоной*, то в отсутствие внешнего возбуждения (нагревания, облучения, наложенного внешнего электрического поля) кристалл не электропроводен. Условно считают, что если ширина запрещенной зоны лежит в пределах от сотых долей электронвольта до трех электронвольт, вещество будет полупроводником, если же ширина запрещенной зоны больше 3 эВ, вещество является изолятором. При абсолютном нуле ($T = 0$) полупроводники и диэлектрики имеют проводимость, равную нулю. Это их характерное свойство. Проводимость металлов при $T = 0$ не обращается в нуль, а часто оказывается максимальной.

Узел кристалла полупроводника, в котором отсутствует катион, ведет себя как отрицательный заряд, отталкивая электроны в ближайших узлах. В результате эти электроны, согласно зонной теории, могут быть вытеснены из разрешенной зоны в расположенную выше запрещенную зону. Если в решетке отсутствует анион, то такой пустой узел будет притягивать электроны соседних узлов, уменьшая их энергию. В результате они могут сместиться из разрешенной зоны в расположенную ниже запрещенную зону. Таким образом, узлы, в которых отсутствует катион или анион, приводят не только к смешению электронов, но и к смещению энергетических уровней (как занятых, так и свободных).

Энергетические уровни в запрещенной зоне (*локальные уровни*) могут возникнуть и тогда, когда в кристаллической решетке появляются чужеродные атомы. При малой концентрации дефектов в кристалле расстояние между ними больше межатомных расстояний и туннельные переходы между дефектами невозможны, т. е. уровни оказываются локализованными в участках дефектов.

Локальные уровни, находящиеся в запрещенной зоне, расположены между разрешенной (незаполненной) валентной и возбужденной зонами, поэтому для перевода электронов с локальных уровней в зону проводимости требуется меньшая затрата энергии. Например, присутствие в кристалле кремния примесных атомов замещения элементов V группы периодической системы (P, As, Pb), имеющих пять валентных электронов, приводит к тому, что четыре из них заполняют валентные связи, а пятый оказывается «лишним». Этот электрон будет находиться на локальном энергетическом уровне. Энергия, необходимая для перехода электрона с локального уровня в зону проводимости, меньше, чем энергия перехода электрона из валентной зоны. Локальные уровни, с которых совершается переход электронов в зону проводимости, называются *донорными*, а дефекты, вызывающие появление таких уровней, — *донорами*. При невысоких температурах концентрация электронов, поставляемых примесными атомами в зону проводимости, значительно превосходит концентрацию собственных носителей, и проводимость полупроводника определяется примесными носителями (*примесная проводимость*). При наличии в кристалле доноров электронов кристалл имеет электронную проводимость и является *полупроводником n-типа*. Некоторые оксиды металлов, в решетке которых существуют вакансии катионов (нестехиометрические соединения), тоже ведут себя как полупроводники n-типа.

Если четырехвалентный атом кремния замещен атомами элемента III группы (например, B), то трех его валентных электронов не хватает для

заполнения валентных связей с соседними атомами, и образуется вакантная связь, которая может быть заполнена за счет перехода в вакансию электрона с любой соседней заполненной связи. Такой переход соответствует переходу из заполненной валентной зоны кристалла на локальный уровень примеси. При этом один из уровней верхней части валентной зоны освобождается и образуется дырка. Переход электрона из валентной зоны на уровни примеси требует меньшей энергии, чем переход их на уровни проводимости кристалла. Атомы примеси в этом случае называются *акцепторными*, или просто *акцепторами*, а уровни соответственно *акцепторными*. Наблюдается *дырочная*, или *р-проводимость*, и кристалл является *полупроводником р-типа*. Локальные уровни электронов образуются не только примесными, но и собственными атомами. Например, переход атома Si в междоузлие вызывает образование двух локальных энергетических уровней: атом в междуузлии действует как донор электронов, а пустой узел как акцептор.

Избыточные по отношению к стехиометрическому составу атомы элементов, из которых построена решетка, в зависимости от их природы являются либо донорами, либо акцепторами электронов. Если полупроводники представляют собой соединение металла с неметаллом (оксиды, сульфиды), то избыток атомов металлов создает в полупроводнике электронную проводимость, избыток атомов неметаллов — дырочную проводимость.

Некоторые соединения ионного типа, являясь стехиометрическими соединениями, содержат не дефекты структурного типа, а ионы, находящиеся в двух различных валентных состояниях. Примером такого типа соединений являются Fe_3O_4 (магнетит) и Co_3O_4. В элементарной ячейке магнетита содержится 32 иона кислорода и 24 положительных иона железа, из них 8 ионов Fe^{2+} и 16 ионов Fe^{3+}. Электронная проводимость, а также магнитные и оптические свойства этих соединений объясняются легкостью переходов между двух- и трехвалентными катионами. Такие соединения являются полупроводниками с собственной проводимостью. Проводимость является их природным свойством, а не обусловлена введением примесей (доноров или акцепторов), как это наблюдается, например, в кристаллах кремния или германия.

Число свободных электронов и дырок в полупроводнике может быть найдено с использованием статистики Ферми — Дирака. Равновесные концентрации свободных носителей заряда зависят от положения уровня Ферми. Уровень Ферми для металлов, как известно, равен энергии верхнего заполненного уровня при абсолютном нуле. С позиций статистической термодинамики уровень Ферми — это парциальная мольная свободная энергия, или, другими словами, химический потенциал электронов. При условии, что эффективные массы электронов (m_n) и дырки (m_p) в кристалле равны, при $T = 0$ уровень Ферми в полупроводнике с собственной проводимостью проходит точно по середине запрещенной зоны. Обычно $m_p > m_n$, тогда уровень Ферми в полупроводнике с собственной проводимостью расположен ближе к зоне проводимости и при повышении температуры смещается вверх. Положение уровня Ферми в полупроводниках с примесной проводимостью зависит от концентрации примеси; расчет этой величины сложен.

Все рассмотренные типы дефектов играют определенную роль в катализе. Однако строгое экспериментальное доказательство роли какого-либо конкретного типа дефектов в протекании каталитической реакции очень затруднительно. Исходя из некоторых общих закономерностей протекания каталитических реакций можно предполагать, что дефекты играют значительную роль. Опытным путем было обнаружено увеличение скорости гидрирования этилена и разложения муравьиной кислоты и уменьшение энергии активации после холодной прокатки никелевого катализатора. Большая роль дефектов видна в увеличении активности катализаторов после предварительного воздействия на них излучений высоких энергий.

В местах выходов дислокаций, а также в местах поверхностных точечных дефектов геометрическое расположение атомов катализатора и их энергетическое состояние отличаются от их расположения на остальной поверхности. Межатомные расстояния и энергетическое состояние атомов в кристаллических катализаторах наряду с длинами связей в реагирующих молекулах, как будет видно из следующего параграфа, оказываются важными факторами при оценке каталитической активности твердого тела.

Повышение активности некоторых металлов (Cu, Ni), быстро охлаждаемых от температур 1300 °С, в реакции разложения муравьиной кислоты, свидетельствует о роли точечных дефектов. Роль дислокаций удалось проследить следующим образом. При бомбардировке атомами аргона серебра вследствии внедрения атомов аргона в кристаллическую решетку серебра возникают дефекты Френкеля и Шотки и дислокации. После отжига при 250 °С концентрация точечных дефектов становится малой, а места выхода дислокаций сохраняются. Они и оказываются активными местами поверхности.

Металлические катализаторы Cu, Pt, Ni после отжига при высоких температурах, когда уничтожаются дислокации, показывают меньшую активность в реакциях дегидрирования этилена, *орто-пара*-превращения водорода, разложения диазониевых солей. Значительную роль дислокации и точечные эффекты играют в реакциях полимеризации. Однако известны и реакции, когда дислокации не оказывали влияния на каталитический процесс, например, реакция разложения муравьиной кислоты на пленках серебра.

Дефекты имеют большое значение в процессах спекания зерен катализаторов. Процесс спекания объясняется тем, что на поверхности пор образуются вакансии, которые диффундируют затем через объем к границам зерна. Это вызывает встречный поток атомов от границ зерна к порам, вследствие чего уменьшаются размеры пор и уплотняется масса. Границы зерен являются ловушками вакансий. С термодинамических позиций процесс спекания, приводящий к уменьшению поверхности, связан с уменьшением свободной энергии поверхности. Поверхностная энергия пор, генерирующих вакансий, служит движущей силой диффузии.

Дефекты кристаллической решетки играют большую роль в процессах диффузии и самодиффузии атомов твердого тела. Перераспределение атомов за счет этих процессов в твердых телах ведет к изменению их каталитической активности.

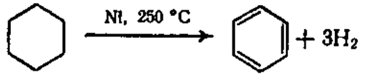
Активность полупроводниковых оксидов сильно зависит от природы и концентрации примесей. Добавление одновалентных катионов Li^+ к матрице из NiO приводит к увеличению числа дырок и повышению проводимости *р*-типа. При этом энергия активации реакции окисления оксида углерода падает. Прибавление ионов Cr^{3+} вызывает уменьшение числа дырок, снижение проводимости и рост энергии активации этой реакции. Результаты были получены, когда реакцию проводили в интервале температур 180—240 °С. Однако в интервале 250—450 °С было найдено, что энергия

активации реакции окисления увеличивается, а не уменьшается с прибавлением ионов Li^+. Это противоречие, по-видимому, объясняется тем, что полупроводниковая проводимость может быть различной в объеме и на поверхности полупроводника. Кроме того, в присутствии добавок изменяются обменные взаимодействия соседних катионов в решетке твердого тела, что не учитывалось при интерпретации полученных результатов. Вообще говоря, при объяснении каталитической активности трудно ожидать простых зависимостей двух переменных, так как катализ зависит от большего числа переменных.

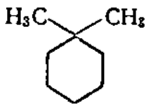
МУЛЬТИПЛЕТНАЯ ТЕОРИЯ КАТАЛИЗА

§ 9. Принцип геометрического соответствия

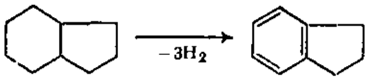
На металлическом никеле, платине и палладии, нанесенных на уголь, пемзу, сульфат бария, асбест и алюмогель, при сравнительно невысоких температурах происходит дегидрирование некоторых шестичленных нафтенов с количественным выходом с образованием соответствующих ароматических углеводородов, например



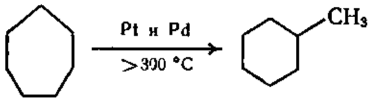
Экспериментальные данные показывают, что дегидрироваться способны только шестичленные циклы и только в том случае, если они могут превращаться в ароматические производные. Так, 1,1-диметилциклогексан



не дегидрируется ни на одном катализаторе, а гидроиндан дегидрируется лишь в шестичленном кольце



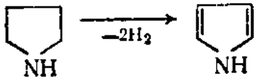
При дегидрировании полиметиленовых циклов, содержащих более шести атомов, как показали Н. Д. Зелинский и М. Б. Турова, первоначально происходит каталитическая изомеризация с образованием шестичленного цикла



циклогептан метилциклогексан

после чего уже протекает дегидрирование с образованием ароматического соединения.

Интересно, что эти закономерности не распространяются на дегидрирование циклических соединений, содержащих помимо углеродных другие атомы в кольце. Так, Ю. К. Юрьев и Н. Д. Зелинский показали, что гетероциклы могут дегидрироваться и при шести и при пяти атомах углерода в кольце. Например, пирролидин дегидрируется до пиррола



пирролидин пиррол

Явление специфического дегидрирования в шестичленном кольце послужило толчком для создания мультиплетной теории, впервые поставившей и частично разрешившей вопрос о составе активного центра гетерогенного катализатора. Эта теория создана А. А. Баландиным в 1927 г. и развита им в последующие годы.

Основные положения теории следующие.

1. Понятия адсорбционного и каталитически активного центра неравноценны.

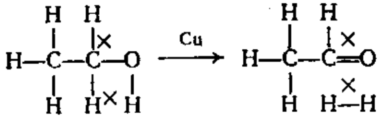
2. Молекулы адсорбируются на нескольких адсорбционных центрах несколькими участками, в результате чего происходит ослабление и в пределе перераспределение связей.

3. Каталитически активным центром является совокупность определенного числа адсорбционных центров, расположенных в геометрическом соответствии с расположением атомов в катализируемой молекуле.

Таким образом, мультиплетная теория ставит геометрическое строение активного центра в прямое соответствие со строением претерпевающей превращение молекулы. Эту теорию можно было бы характеризовать как теорию геометрического подобия активного центра и катализируемой молекулы. Для различных реакций (и молекул) число адсорбционных центров в одном активном каталитическом центре оказалось равным 2, 4, 6 и т. д. Подобные активные центры были названы дублетами, квадруплетами, секстетами и т. д., а в общем случае — мультиплетами.

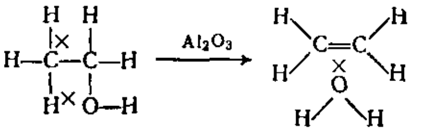
Рассмотрим некоторые примеры. Дегидрирование этанола на меди, согласно этой теории, происходит на дублете, причем водородные атомы CH_2- и OH-групп притягиваются к одному атому катализатора, а атом кислорода и углеродный атом CH_2-группы — к другому. В результате происходит разрыв связей C—H и O—H и замыкание связей H—H и C—O с образованием молекул уксусного альдегида и водорода.

Этот процесс может быть изображен схемой

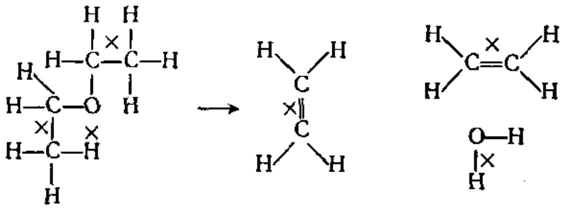


(крестиками изображены адсорбционные центры катализатора).

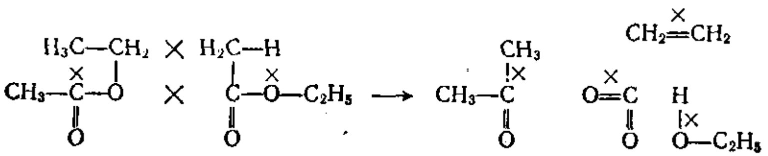
Если расстояния между атомами катализатора в дублете будут иными, возможно протекание другого процесса: водородный атом CH_3-группы и кислородный атом притянутся к одному атому катализатора, а оба углеродных — к другому. В итоге произойдет образование этилена и воды по схеме:



Дегидратация диэтилового эфира до этилена и воды происходит на триплете по схеме



На квадруплете осуществляется каталитический распад ацетоуксусного эфира до ацетона, этилена, спирта и СО



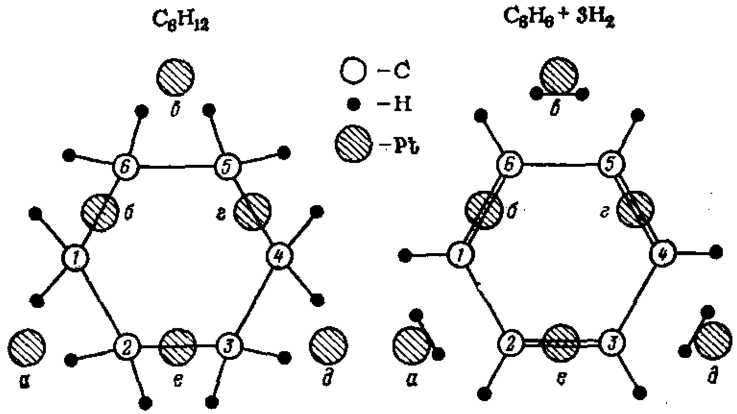
Наиболее интересные результаты дает применение принципа геометрического соответствия к реакции дегидрирования циклопарафинов. А. А. Баландин обратил внимание на то, что типичными дегидрогенизационными катализаторами являются металлы, кристаллизующиеся в гранецентрированных и гексагональных решетках, так как только на октаэдрических гранях первой и на базопинакоидах второй встречается требуемое треугольное расположение атомов.

Однако катализаторами являются не все такие металлы, а только те, расстояние между центрами атомов у которых лежит в пределах от $2{,}77\cdot10^{-8}$ (Pt) до $2{,}48\cdot10^{-8}$ см (Ni). Например, гранецентрированные решетки Pd (межатомное расстояние $2{,}74\cdot10^{-8}$ см), Ir ($2{,}70\cdot10^{-8}$ см), Rh ($2{,}68\cdot10^{-8}$ см), Cu ($2{,}56\cdot10^{-8}$ см) каталитически активны, а кристаллографически аналогично построенные решетки Th ($3{,}60\cdot10^{-8}$ см), Pb ($3{,}50\cdot10^{-8}$ см) Au и Ag ($2{,}88\cdot10^{-8}$ см) при дегидрогенизации шестичленных колец не проявляют активности.

Это объясняется тем, что, как уже сказано, должно соблюдаться геометрическое соответствие расположения адсорбционных

центров, входящих в каталитический центр, с расположением атомов в молекуле.

Молекула циклогексана, представляющая в проекции на плоскость правильный шестиугольник с расстоянием между атомами связи С—С $1{,}53\cdot10^{-8}$ см, при адсорбции на октаэдрической грани металла располагается на секстетном центре, как это схематически показано ниже:



При перераспределении связей на секстетном активном центре углеродные атомы *1* и *6* притягиваются к атому катализатора *б*, *5* и *4* — к атому *г*, *3* и *2* — к атому *е*, а атомы *а*, *в* и *д* притягивают водород CH_2-групп. В результате разрываются шесть связей С—Н, образуются три связи С=С и три связи Н—Н. Конечными продуктами процесса являются три молекулы водорода и молекула бензола.

Интересно, что энергия активации процесса дегидрогенизации циклогексана находится в прямой связи с параметрами кристаллической решетки, как это видно из сопоставления энергии активации межатомных расстояний *r* для трех катализаторов:

Катализатор	Pt	Pd	Ni
$r\cdot10^8$, см	2,77	2,74	2,48
$E_{акт}$, кДж/моль	75,3	64,0	40,6

Таким образом, чем точнее геометрическое соответствие между активным центром и реагирующей молекулой, тем меньше потенциальный барьер процесса.

Если исходить из секстетной модели активного центра дегидрогенизации, становятся понятны многие эмпирические закономерности, обнаруживаемые при каталитическом дегидрировании циклопарафинов. Однако в ряде последующих работ указано и на некоторые отступления от простой схемы мультиплетной теории. Так, оказалось, что активный центр дегидрогенизации циклогексана на Cr_2O_3 может состоять из двух, а не шести атомов, в связи с чем пришлось принять возможность последовательного вращения

адсорбировавшейся ребром циклической молекулы. На том же катализаторе при некоторых условиях могут быть дегидрированы и пятичленные циклы.

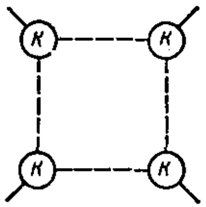
Эти аномалии показывают, что истинный механизм сложней и многообразней простой схемы мультиплетной теории, что, однако, не снижает ее значения как первой теории, поставившей серьезно вопрос о структуре и составе активного центра гетерогенного катализатора.

В 1929 г. Поляни, исходя из квантовых представлений, предложил схему гетерогенной каталитической реакции типа

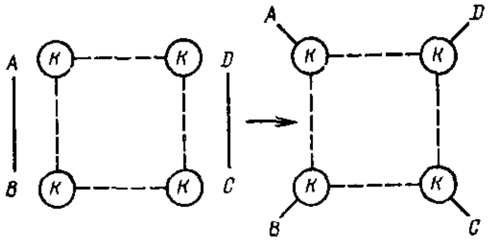
$$AB + CD \xrightarrow{\text{Катализатор}} AD + BC$$

сходную со схемой, вытекающей из мультиплетной теории.

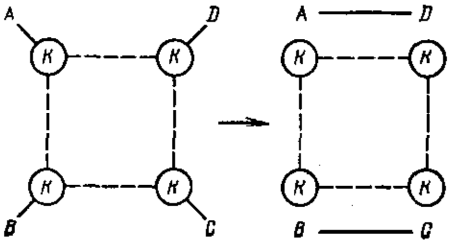
Согласно Поляни, для осуществления подобного процесса необходимо, чтобы на поверхности катализатора существовали четверки атомов катализатора, обладающих каждый одной свободной валентностью



Первой стадией является образование адсорбционного соединения по схеме



Затем в результате перераспределения связей в адсорбционном соединении происходит образование конечных продуктов и их десорбция



Таким образом, согласно Поляни, обменная реакция требует квадруплетного центра. Однако совершенно необязательно предположение об одновалентности атома катализатора *. Схема Поляни, скорее, определяет не число атомов катализатора в активном центре, а число валентностей на поверхности катализатора, расположенных на достаточно близком расстоянии, которое обеспечивает возможность взаимодействия в промежуточном комплексе.

§ 10. Энергетический фактор в гетерогенном катализе

Схемы гетерогенного процесса, приведенные в предыдущем параграфе, показывают, что возможность его осуществления зависит от образования адсорбционного соединения на активном центре и затем от перераспределения связей в нем. Все эти процессы идут с *определенными энергетическими эффектами*. Возникает вопрос, нельзя ли, исходя из термодинамических характеристик процесса (энергии связи катализатора с субстратом теплового эффекта реакции и энергии связи катализатора с продуктами реакции), выбрать наиболее активный катализатор для данного процесса, т. е. на основании термодинамических данных решить проблему теоретического подбора оптимального катализатора.

Этот вопрос был поставлен А. А. Баландиным, выдвинувшим «принцип энергетического соответствия». Следуя этому принципу, разберем энергетические эффекты реакции обменного каталитического разложения.

$$AB + CD \xrightarrow{\text{Катализатор}} AD + BC$$

Согласно мультиплетной теории и схеме Поляни первой стадией будет разрыв связей ** молекул и взаимодействие получившихся радикалов с адсорбционными центрами катализатора, приводящее к образованию мультиплетного комплекса. При этом затрачивается энергия разрываемых связей ($-Q_{AB}$ и $-Q_{CD}$) и выигрывается энергия образования промежуточных соединений (Q_{AK}, Q_{BK}, Q_{CK}, Q_{DK}).

Таким образом, первая стадия состоит из двух процессов:

$$AB + K \longrightarrow AK + BK$$
$$CD + K \longrightarrow CK + DK$$

Легко увидеть, что теплота образования промежуточного мультиплетного комплекса равна

$$E_1 = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK} = -Q_{AB} - Q_{CD} + q$$

* Например, адсорбированный на носителе атом платины в состоянии $5d^9 6s^1$, является одноатомным, но двухвалентным активным центром для некоторых процессов.

** Разрыв связей является крайним случаем, рассмотрение которого значительно упрощает последующие рассуждения. Чаще можно наблюдать ослабление и деформацию связей.

где

$$q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}$$

Заключительной стадией рассматриваемого процесса является образование в результате перераспределения связей продуктов реакции и десорбция с катализатора:

$$AK + DK \longrightarrow AD + K$$
$$BK + CK \longrightarrow BC + K$$

Поэтому теплота распада промежуточного мультиплетного комплекса равна

$$E_2 = Q_{AD} + Q_{BC} - (Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}) = Q_{AD} + Q_{BC} - q$$

Следовательно, общий тепловой эффект процесса в целом выразится соотношением

$$E = E_1 + E_2 = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}$$

Отсюда получаем очевидные условия для экзотермического процесса

$$Q_{AB} + Q_{CD} < Q_{AD} + Q_{BC}$$

и для эндотермического процесса

$$Q_{AB} + Q_{CD} > Q_{AD} + Q_{BC}$$

Приведенные соотношения могут быть наглядно проиллюстрированы графически. Действительно, если рассматривать действие различных катализаторов на один и тот же процесс, то их специфичность с энергетических позиций будет выражаться в различной энергии образования промежуточных соединений AK, BK, CK и DK, т. е. в конечном счете в изменении значения q от одного катализатора к другому. Следовательно, q показывает степень энергетической выгодности каталитического процесса по сравнению с некаталитическими и степень энергетической выгодности того или иного катализатора.

Таким образом, по крайней мере принципиально, открывается путь к теоретическому подбору катализатора для рассматриваемого процесса. Необходимо только знать энергии взаимодействия с катализатором начальных и конечных продуктов, т. е. величины Q_{AK}, Q_{BK}, Q_{CK}, Q_{DK}. К сожалению, в настоящее время накоплено недостаточно фактических данных, чтобы построить подобные схемы для большинства процессов. Кроме того, следует помнить, что приведенная схема учитывает полный разрыв связей, а не их частичное ослабление, которое обычно (а возможно, и в большинстве случаев) имеет место в реальном процессе.

Как же будут изменяться тепловые эффекты E_1 и E_2 в зависимости от изменения q при переходе от одного катализатора к другому?

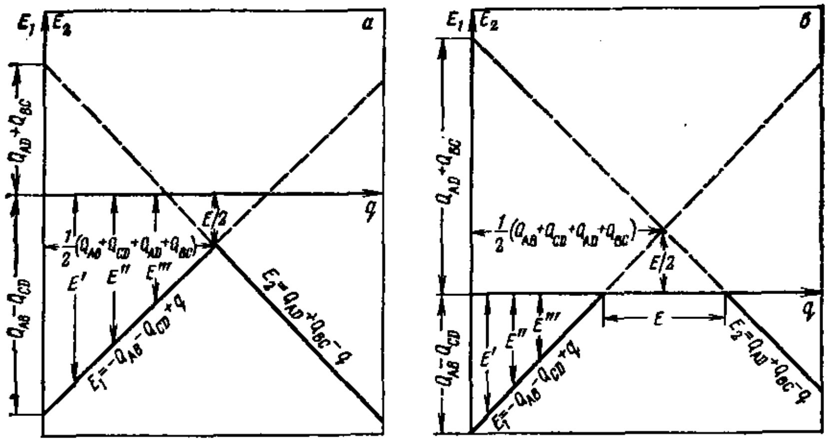


Рис. 109. Схема зависимости энергии активации от теплот образования поверхностных промежуточных соединений при гетерогенной реакции $AB + CD \rightarrow AD + BC$:

а — эндотермическая; *б* — экзотермическая.

Построим графики $E_1 = f_1(q)$ и $E_2 = f_2(q)$ и рассмотрим сначала эндотермический процесс (рис. 109, *а*). В пределе для некаталитического процесса, когда $q = 0$, получим

$$E_1 = -Q_{AB} - Q_{CD}$$

При переходе от одного катализатора к другому с увеличением q получим семейство точек, лежащих на прямой с углом наклона к оси q в 45° (угловой коэффициент равен 1), эта прямая пересекает ось q при $q = Q_{AB} + Q_{CD}$. Прямая $E_2 = Q_{AD} + Q_{BC} - q$ проходит под углом 135° из точки $q = Q_{AD} + Q_{BC}$. Расстояние от точки пересечения прямых до оси q равно половине теплового эффекта процесса $^1/_2E$, а до оси E_1 и E_2 полусумме теплот разрывающихся и образующихся связей. Таким образом, зная эти величины, легко построить всю диаграмму для данного процесса.

В левой части диаграммы до пересечения прямых $E_1 = f_1(q)$ и $E_2 = f_2(q)$ скорость процесса определяется скоростью образования адсорбционного мультиплетного комплекса, энергии образования которого E', E'', E''' и т. д. будут зависеть от значений q и уменьшаться до определенного предела, до значения

$$q = {^1/_2}(Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC})$$

При дальнейшем росте энергии связи реагирующих компонентов с катализатором $[q > {^1/_2}(Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC})]$ определяющей скорость реакции медленной стадией становится десорбция продуктов реакции, и скорость каталитического процесса падает по сравнению с наибольшей. Следовательно, существует оптимальная для данного процесса суммарная энергия связи катализатора с реагирующими компонентами системы. Чрезмерное

увеличение энергии связи в промежуточных соединениях поведет уже не к ускорению, а к замедлению процесса. Таким образом, согласно мультиплетной теории, помимо структурного соответствия необходимо еще и энергетическое соответствие между катализатором и реагирующими веществами.

Согласно рис. 109 энергия активации реакций должна равняться значениям E', E'', E''' и т. д. Однако, поскольку, как уже говорилось, при взаимодействии участников реакции с катализатором почти никогда не происходит полного распада молекулы на радикалы, а лишь деформация и ослабление связей, экспериментальное значение энергии активации, как правло, несколько меньше теоретического.

Аналогичные рассуждения можно провести и для экзотермического процесса. Поскольку в этом случае E больше нуля, на кривой получится срез (рис. 109, *б*) при $E_1 = E_2 = 0$ протяженностью E. Таким образом, для экзотермического процесса оптимальная область полного энергетического соответствия расширяется тем существеннее, чем больше тепловой эффект. Точка пересечения прямых $E_1 = f_1(q)$ и $E_2 = f_2(q)$ будет находиться в положительной части E_1 и E_2 на расстоянии $E/2$ от оси q.

Диаграммы рис. 109 могут оказаться полезными при выборе наиболее активного катализатора для данного процесса*. Однако М. И. Темкин, исходя из несколько иных предпосылок, показал, что выведенные соотношения не могут быть сколько-нибудь строго обоснованы. Дело в том, что в системах, находящихся достаточно далеко от термодинамического равновесия, прямой и обратный процессы могут не вполне соответствовать друг другу; катализатор, оказавшийся оптимальным для прямой реакции, отнюдь не должен быть таковым для обратной реакции (поскольку ее промежуточные стадии могут быть иными). А раз так, термохимические выражения, выведенные в предположении термодинамической обратимости по отдельным стадиям, уже нельзя считать бесспорными. По М. И. Темкину, их применение обосновано лишь тогда, когда или процесс ведется близко от положения равновесия, или вторая стадия прямого процесса аналогична первой стадии обратного процесса.

ТЕОРИЯ АКТИВНЫХ АНСАМБЛЕЙ

§ 11. Физические основы теории активных ансамблей

Изложенные выше теории катализа постулировали существование активных центров, но их свойства они описывали лишь качественно, не дав аппарата для экспериментального определения ко-

* Иной способ рассуждения был применен Н. И. Кобозевым, который пришел к выводу, что для экзотермических процессов существует оптимальная энергия связи активного центра с реагирующим веществом, отвечающая минимальной энергии активации. Для эндотермических же процессов нижняя граница энергии активации определяется тепловым эффектом процесса.

личественного состава и свойств активных центров различных процессов, их абсолютной активности и их общего числа. Эти задачи поставлены в теории активных ансамблей.

Как уже отмечалось, в реальном кристалле всегда имеются дефекты. Частицы, из которых состоит кристалл, могут, попадая между узлами решетки или выходя на поверхность и достраивая решетку, оставлять вакантные места. Может быть нарушено и стехиометрическое соотношение между частицами (инородные примеси, недостаток или избыток одного из компонентов). Кроме того, структура реального кристалла может иметь ряд макронарушений, трещин, разделяющих его на отдельные микрокристаллические блоки, в той или другой степени скрепленные друг с другом. Эти отклонения от свойств идеального кристалла обнаружены экспериментально. Так, реальное сопротивление кристалла на разрыв всегда ниже теоретического. Кристаллы $NaCl$ разрушаются при натяжениях 0,4 МПа, в то время как теоретически их сопротивление на разрыв равно 20 МПа. На наличие блочной структуры указывают и опытные данные по интенсивности отраженных от поверхности кристалла рентгеновских лучей.

Для объяснения опытных данных пришлось учесть, что реальное кристаллическое тело состоит из совокупности микрокристаллов, повернутых друг к другу под различными углами. Было найдено, что для большинства кристаллических тел линейная величина этих блоков находится в пределах 10^{-6}—10^{-5} см. Такой же результат был получен и при исследовании лауэграмм механически деформируемых кристаллов. На существование блоков указывают и фигуры травления на поверхности кристаллических тел.

Трещины и другие нарушения поверхности резко увеличивают активную в адсорбционном отношении поверхность и, следовательно, увеличивают число адсорбционных и каталитических центров.

Наличие микротрещин ограничивает возможность миграции атомов иной химической природы на поверхности кристалла. Если нанести на поверхность идеального кристалла атомы металла, то они в результате теплового движения будут распространяться по всей поверхности и в итоге закристаллизуются или «спекутся» в один каталитически неактивный или мало активный агрегат атомов. В случае же блочно построенного кристалла атомам металла, попавшим на определенные участки поверхности кристалла, необходима избыточная энергия для преодоления геометрических (а следовательно, и энергетических) барьеров и для передвижения по всей поверхности. Таким образом, поверхность адсорбента оказывается разбитой на энергетически замкнутые области, в которых при данной температуре осуществляется безактивационное движение атомов нанесенного металла. Эти области были названы Н. И. Кобозевым *«областями свободной миграции»*, или «областями миграции». Следовательно, нанесенные атомы располагаются на поверхности носителя в виде обособленных агрегаций, «ансамблей», состоящих из того или другого числа атомов, локализован-

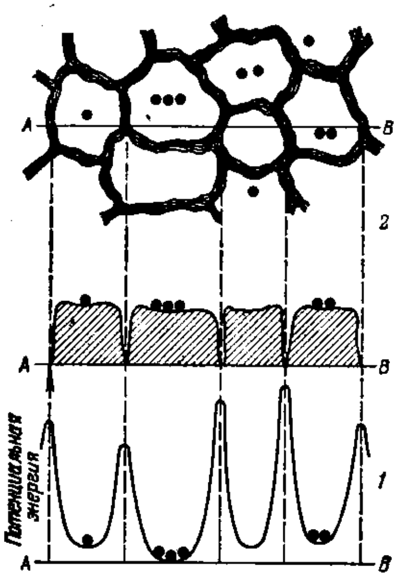


Рис. 110. Распределение атомов катализатора по областям свободной миграции носителя:

1 — энергетические барьеры на поверхности носителя; *2* — геометрические барьеры на поверхности носителя.

ных по областям свободной миграции, как это схематически показано на рис. 110.

В простейшем случае оказывается возможным вывести закон распределения активного компонента на поверхности носителя, если предположить, что попадание атомов наносимого металла на ту или иную часть поверхности происходит независимо, т. е. наличие в данной области свободной миграции одного или нескольких атомов металла не изменяет вероятность попадания следующего атома в ту же область. При не слишком большом числе атомов нанесенного вещества это положение физически вполне оправдано, ибо, как выше было показано, линейный размер области миграции имеет порядок 10^{-6} см, а силы адсорбционного взаимодействия сказываются на расстояниях около нескольких единиц 10^{-8} см.

Для вывода закона распределения атомов по поверхности твердого тела достаточно найти вероятность образования в области миграции n-атомного ансамбля. Если на носитель с общей поверхностью S, разбитой на области миграции, усредненная площадь (при данной температуре) которых равна s, нанесено N атомов металлического катализатора, среднее число атомов ν в одной области площади s окажется равным

$$\nu = Ns/S \tag{60}$$

Вероятность образования n-атомного ансамбля в ячейке площадью s будет равна

$$\left(\frac{s}{S}\right)^n \left(\frac{S-s}{S}\right)^{N-n} \tag{61}$$

где первый множитель — вероятность попадания n атомов в данную ячейку, а второй — вероятность попадания остальных $N-n$ атомов на всю остальную поверхность площадью $S-s$.

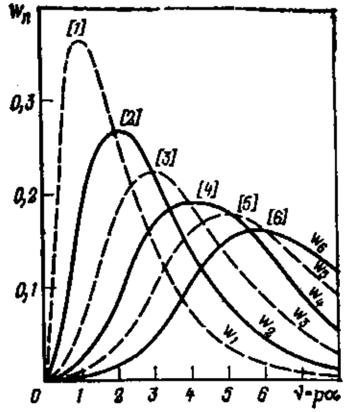
Поскольку все атомы катализатора равноценны, это выражение необходимо умножить на число сочетаний из N по n

$$W = \frac{N!}{n!\,(N-n)!}\left(\frac{s}{S}\right)^n \left(\frac{S-s}{S}\right)^{N-n} \tag{62}$$

Используя очевидное равенство

$$\nu/N = s/S \tag{63}$$

Рис. 111. Вероятность образования n-атомных ансамблей в зависимости от среднего числа атомов, приходящихся на область свободной миграции $\nu = p\alpha$.



получаем полную вероятность образования n-атомного ансамбля в ячейке s:

$$W = \frac{\nu^n}{n!}\,\frac{N!}{N^n\,(N-n)!}\left(1-\frac{\nu}{N}\right)^{N-n} \tag{64}$$

Поскольку N много больше n ($N = 10^{20} \div 10^{23}$, а n не больше $6 \div 10$), вполне оправдан предельный переход

$$W_n = \lim_{N\to\infty} W$$

Для отдельных сомножителей уравнения (64) имеем:

$$\lim_{N\to\infty}\frac{\nu^n}{n!} = \frac{\nu^n}{n!}$$

$$\lim_{N\to\infty}\frac{N!}{N^n\,(N-n)!} = \lim_{N\to\infty}\frac{\overbrace{N\,(N-1)\ldots(N-n+1)}^{n}}{N^n} =$$

$$= \lim_{N\to\infty} 1\left(1-\frac{1}{N}\right)\ldots\left(1-\frac{n+1}{N}\right) = 1 \tag{65}$$

$$\lim_{N\to\infty}\left(1-\frac{\nu}{N}\right)^{N-n} \approx \lim_{N\to\infty}\left[\left(1-\frac{\nu}{N}\right)^{-N/\nu}\right]^{-\nu} = e^{-\nu}$$

Окончательно получаем

$$W_n = \frac{\nu^n}{n!}\,e^{-\nu} \tag{66}$$

Таким образом, при сделанном предположении о независимости попадания атомов в ту или иную область миграции распределение атомов по поверхности блочно построенного носителя подчиняется закону Пуассона.

На рис. 111 приведены кривые вероятности образования ансамблей из 1—6 атомов в зависимости от концентрации $\nu = p\alpha$ (см. § 12 этой главы) нанесенного металла. Как видно, все кривые проходят через максимумы. Следовательно, в зависимости от концентрации на поверхности носителя образуются главным образом ансамбли из вполне определенного числа атомов. Это обстоятельство в дальнейшем будет иметь существенное значение.

§ 12. Основное уравнение теории активных ансамблей

Концентрацию катализатора на носителе удобно и наиболее показательно выражать через степень заполнения, определенную соотношением

$$\alpha = N\sigma/S \tag{67}$$

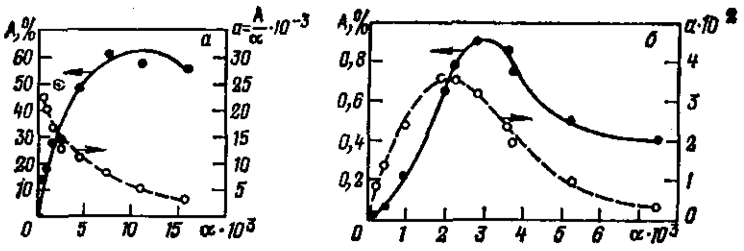


Рис. 112. Зависимость общей A и удельной a активности катализатора от степени заполнения α:

a — окисление диоксида серы на платине, нанесенной на Al_2O_3 ($n = 1$; $p \approx 1/0{,}01 \approx 100$) (по данным Н. И. Кобозева, В. И. Шехобаловой и И. В. Крыловой); $б$ — синтез аммиака на железе, нанесенном на алюмогель ($\alpha_{A,\ макс}/\alpha_{a,\ макс} = 0{,}003/0{,}002 = 1{,}5$; $n = 0{,}003/(0{,}003-0{,}002) = 3$; $p = 1/(0{,}003-0{,}002) = 1000$ (по данным В. Б. Евдокимова).

где N — число атомов катализатора, нанесенных на поверхность 1 г носителя; σ — площадь атома катализатора, см^2; S — площадь 1 г носителя, см^2.

Таким образом, степень заполнения есть доля поверхности носителя, занятая моноатомным слоем катализатора.

Изучение каталитической активности нанесенных катализаторов в зависимости от степени заполнения поверхности активным веществом открыло ряд своеобразных и на первый взгляд трудно объяснимых закономерностей. Оказалось, что кривые каталитической активности $A = f(\alpha)$ проходят через максимумы при очень небольших степенях заполнения ($\sim 10^{-3} \div 10^{-5}$). Систематизация накопленного материала позволила выделить два наиболее распространенных типа зависимости каталитической активности от степени заполнения.

1. Кривая общей активности $A = f(\alpha)$ проходит через максимум при определенной степени заполнения $\alpha_{A,\ макс}$; кривая удельной активности $a = f(\alpha)$ (т. е. активности, отнесенной к моноатомному слою катализатора $a = A/\alpha$) экспоненциально падает с ростом степени заполнения. Особенно типична подобная зависимость для окислительных процессов. Для примера на рис. 112, $а$ приведены кривые $A = f(\alpha)$ и $a = f(\alpha)$ для окисления диоксида серы на платине, нанесенного на алюмогель.

2. Кривые общей $A = f(\alpha)$ и удельной активности $a = A/\alpha = f(\alpha)$ проходят через максимум, причем максимум удельной активности лежит в области более низких концентраций (рис. 112, $б$). При этом наблюдается $\alpha_{A,макс}/\alpha_{a,макс} = 2$ или 1,5. Подобная зависимость характерна для всех процессов гидрогенизации и дегидрогенизации, а также для ряда других процессов.

Объяснение экстремальной зависимости активности от заполнения в разбавленных слоях и явилось первоначальной задачей теории активных ансамблей. Решение этой задачи привело к понятию об активном центре как об образовании докристаллической, атомной природы и позволило создать математический аппарат для определения количественного состава активного центра.

Теория активных ансамблей была впервые предложена Н. И. Кобозевым в 1939 г. Основные ее положения следующие.

1. Носителем каталитической активности является атомная (докристаллическая) фаза катализатора, относительно которой кристаллическая фаза или поверхность носителя выполняют только функцию инертной подложки.

2. Поверхность носителя в соответствии с данными по блочному строению реальных кристаллических тел представляет собой совокупность замкнутых ячеек — «областей свободной миграции», отделенных друг от друга энергетическими (и геометрическими) барьерами, непроходимыми при данной температуре для нанесенных атомов.

3. Для каждого данного процесса активным центром является ансамбль из определенного числа атомов катализатора.

При любой степени заполнения носителя активным веществом существуют ансамбли всех видов, но каждому заполнению отвечает максимальное число ансамблей некоторого определенного состава. Вероятность образования n-атомного ансамбля в данной миграционной ячейке, как выше было показано, определяется законом распределения Пуассона:

$$W_n = \frac{\nu^n}{n!} e^{-\nu}$$

где ν — среднее число атомов катализатора при данном заполнении, приходящееся на одну область миграции с площадью s.

Найдем связь между концентрацией атомов на поверхности, выраженной через ν, и степенью заполнения $\alpha = N\sigma/S$. Если удельная поверхность носителя равна S (см^2/г), то число миграционных ячеек Z_0 на поверхности 1 г носителя будет равно

$$Z_0 = S/s \tag{68}$$

Откуда

$$\nu = N/Z_0 = Ns/S \tag{69}$$

Выражая площадь области миграции в атомных площадях катализатора σ

$$s = p\sigma$$

окончательно получаем

$$\nu = pN\sigma/S = p\alpha \tag{70}$$

где p — число атомов катализатора в области миграции при моноатомном покрытии поверхности, или, иными словами, площадь области миграции, выраженная в числе атомов катализатора, располагающихся на ней моноатомным слоем.

Подставляя это значение ν в (66), получаем

$$W_n = \frac{(p\alpha)^n}{n!} e^{-p\alpha} \tag{71}$$

Таким образом, нанося атомы катализатора на поверхность носителя, можно точно сказать, как будут заполнены ячейки, т. е.

сколько ячеек Z_n из полного числа Z_0 заполнится данным числом атомов n при данной степени заполнения α:

$$Z_n = Z_0 \frac{(p\alpha)^n}{n!} e^{-p\alpha} = \frac{S}{s} \frac{(p\alpha)^n}{n!} e^{-p\alpha} \tag{72}$$

Уравнение (72) позволяет дать теоретическое выражение для общей и удельной активности. Действительно, если через r_n обозначить активность одного n-атомного ансамбля, то общая активность выразится уравнением

$$A_n = r_n Z_n = r_n \frac{S}{s} \frac{(p\alpha)^n}{n!} e^{-p\alpha} \tag{73}$$

а удельная активность

$$a_n = \frac{A_n}{\alpha} = r_n \frac{S}{s} \frac{p^n \alpha^{n-1}}{n!} e^{-p\alpha} \tag{74}$$

Уравнения (73) и (74) являются основными в теории активных ансамблей Оба они дают максимум активности по степени заполнения. Действительно, дифференцируя уравнение (73) по α, получаем

$$\frac{dA_n}{d\alpha} = r_n \frac{S}{s} \frac{p^n \alpha^{n-1}}{n!} e^{-p\alpha} (n - p\alpha) \tag{75}$$

откуда

$$p\alpha_{A,\,\text{макс}} = n \tag{76}$$

Аналогично

$$\frac{da_n}{d\alpha} = r_n \frac{S}{s} \frac{p^n \alpha^{n-2}}{n!} e^{-p\alpha} (n - 1 - p\alpha) \tag{77}$$

и

$$p\alpha_{a,\,\text{макс}} = n - 1 \tag{78}$$

Следовательно, положения максимумов определяются условиями

$$\alpha_{A,\,\text{макс}} = n/p \quad \text{или} \quad \alpha_{a,\,\text{макс}} = (n-1)/p \tag{79}$$

Несколько другая картина получается для активности одноатомного ансамбля ($n = 1$); максимум общей активности сохраняется, а максимум удельной отсутствует и кривая $a_1 = f(\alpha)$ экспоненциально падает с увеличением заполнения слоя. Уравнение для удельной активности приобретает вид

$$a_1 = r_1 \frac{S}{\sigma} e^{-p\alpha} \tag{80}$$

В некоторых случаях, например, когда неизвестна поверхность носителя, или при решении некоторых теоретических задач, удобнее пользоваться не степенью заполнения, а числом нанесенных на 1 г носителя атомов катализатора N. Из уравнений (70) и (69) получаем

$$p\alpha = N/Z_0 \tag{81}$$

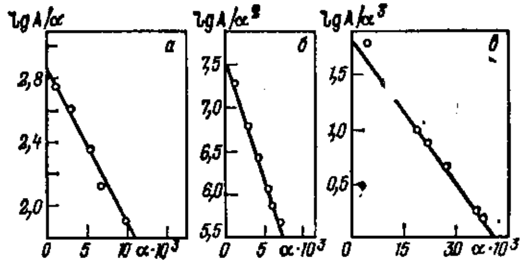


Рис. 113. Определение величины области миграции из зависимости $f(\alpha) = \lg^A/\alpha^n$:

а — разложение пероксида водорода на платине, нанесенной на Al_2O_3 ($p = 2{,}3 \cdot 1{,}12/0{,}011 = 234$) (по данным Н. И. Кобозева и Н. А. Решетовской); *б* — гидрирование этилена на платине, нанесенной на силикагель ($p = 2{,}3 \cdot 2{,}05/0{,}007 = 674$) (по данным Н. И. Кобозева и Н. А. Мальцева); *в* — синтез аммиака на железе, нанесенном на Al_2O_3 ($p = 2{,}3 \cdot 1{,}87/0{,}0041 = 1050$ (по данным В. Б. Евдокимова).

и основные уравнения теории активных ансамблей будут иметь вид:

$$A_n = r_n Z_0 \frac{1}{n!} \left(\frac{N}{Z_0}\right)^n e^{-N/Z_0} \tag{82}$$

и

$$a_n = r_n \frac{1}{n!} \left(\frac{N}{Z_0}\right)^{n-1} e^{-N/Z_0} \tag{83}$$

Положения максимумов определяются условиями

$$N_{A,\,\text{макс}} = nZ_0 \quad \text{и} \quad N_{a,\,\text{макс}} = (n-1) Z_0 \tag{84}$$

Решая систему (79) относительно n и p, получаем

$$n = \frac{\alpha_{A,\,\text{макс}}}{\alpha_{A,\,\text{макс}} - \alpha_{a,\,\text{макс}}} \quad \text{и} \quad p = \frac{1}{\alpha_{A,\,\text{макс}} - \alpha_{a,\,\text{макс}}} \tag{85}$$

или в других обозначениях

$$n = \frac{N_{A,\,\text{макс}}}{N_{A,\,\text{макс}} - N_{a,\,\text{макс}}} \quad \text{и} \quad Z_0 = N_{A,\,\text{макс}} - N_{a,\,\text{макс}} \tag{86}$$

Таким образом, для определения числа атомов n в активном центре нужно знать только положение максимумов общей и удельной активности. Также легко определяется и число областей миграций Z_0, а затем рассчитывается активность отдельного ансамбля r_n. Зная удельную поверхность носителя S, можно, кроме того, определить и площадь области миграции p или s.

На рис. 113, *в* подобный расчет проиллюстрирован для синтеза аммиака на железе. Максимумы опытных кривых находятся при $\alpha_{A,\,\text{макс}} = 0{,}003$ и $\alpha_{a,\,\text{макс}} = 0{,}002$, откуда

$$n = \frac{0{,}003}{0{,}003 - 0{,}002} = 3; \qquad p = \frac{1}{0{,}003 - 0{,}002} = 1000$$

$$\alpha_{A,\,\text{макс}}/\alpha_{a,\,\text{макс}} = 1{,}5$$

Поскольку площадь, занимаемая атомом железа, равна $6{,}26 \cdot 10^{-16}$ см², площадь области миграции составит

$$s = p\sigma_{Fe} = 1000 \cdot 6{,}26 \cdot 10^{-16} = 62{,}6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$$

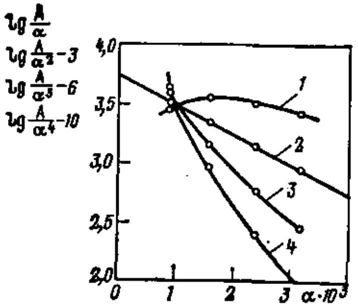


Рис. 114. Проверка уравнения $\lg A/\alpha^n = f(\alpha)$ для расчета области миграции реакции гидрирования диметилацетиленилкарбинола на палладии, нанесенном на уголь (по данным Д. В. Сокольского и К. И. Стендер):

1 — $\lg(A/\alpha) = f(\alpha)$, $n = 1$; *2* — $\lg(A/\alpha^2) - 3 = f(\alpha)$, $n = 2$; *3* — $\lg(A/\alpha^3) - 6 = f(\alpha)$, $n = 3$; *4* — $\lg(A/\alpha^4) - 10 = f(\alpha)$, $n = 4$.

или по линейным размерам

$$l_{Al_2O_3} = \sqrt{s} = 7{,}9 \cdot 10^{-7}\ \text{см}$$

что хорошо согласуется с другими данными по блочному строению кристаллов. Удельная поверхность Al_2O_3, применявшегося в качестве носителя, равна 250 м²/г, откуда

$$Z_0 = \frac{S}{s} = \frac{250 \cdot 10^4\ \text{см}^2}{6{,}26 \cdot 10^{-13}\ \text{см}^2} = 4 \cdot 10^{18}$$

Зная n, p, S и используя опытные значения a при различных степенях заполнения α, можно по формуле

$$r_{Fe_3} = \frac{\alpha \sigma n!\, e^{p\alpha} \cdot 6 \cdot 10^{23}}{S\,(p\alpha)^{n-1}}$$

рассчитать активность моля трехатомных ансамблей в синтезе аммиака. Результаты расчета представлены ниже:

$\alpha_{Fe} \cdot 10^5$ . . .	47	93	188	220	270	360	374	524
r_{Fe_3}	9,8	7,0	6,5	6,4	6,5	6,5	6,5	6,6

Как видно, активность центра катализа сохраняется постоянной при изменении степени заполнения более чем в 11 раз.

Активности одноатомного ансамбля рассчитать проще, поскольку уже сам ход кривой удельной активности дает значение $n = 1$.

Из условий максимумов (79) становятся понятными получаемые на опыте числовые соотношения между максимальными степенями заполнения: $\alpha_{A,\,\text{макс}}/\alpha_{a,\,\text{макс}} = 2$ отвечает $n = 2$, $\alpha_{A,\,\text{макс}}/\alpha_{a,\,\text{макс}} = 1{,}5$ отвечает $n = 3$.

Часто практически бывает удобнее использовать другой путь определения основных параметров каталитического процесса. Логарифмируя уравнение (73), получаем

$$\lg \frac{A_n}{\alpha^n} = \lg r_n \frac{S}{s} \frac{p^n}{n!} - \frac{p}{2{,}3}\alpha \qquad (87)$$

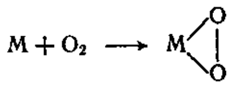
Это уравнение дает возможность графическим методом, представляя опытные данные в координатах $\lg A_n/\alpha^n - \alpha$, проверить правильность расчета n (при правильном значении n получается линейная зависимость) и уточнить из тангенса угла наклона значение p. На рис. 113 приведен пример подобного расчета для процессов, идущих на одно-, двух- и трехатомных активных центрах. Из сравнения рис. 112, *б* с рис. 113, *в* видно, что оба изложенных способа расчета по уравнениям (85) и (87) дают одинаковые результаты.

Однозначность графического расчета проиллюстрирована рис. 114 на примере гидрирования диметилацетиленилкарбинола на палладии, нанесенном на уголь. Как видно, лишь при $n = 2$ получается четкая линейная зависимость.

§ 13. Активные центры каталитических процессов

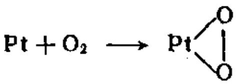
На основе теории активных ансамблей были изучены многие процессы. Оказалось, что состав активного центра определяется в основном не геометрией катализируемых молекул, а числом и типом разрываемых связей в первоначальном акте активации, от которого зависит дальнейшее течение процесса.

Для всех окислительных процессов типичным активным центром оказался одноатомный ансамбль. Это подтверждает мнение А. Н. Баха, высказанное еще в конце прошлого века, который первым актом окислительного процесса считал активацию кислорода путем образования промежуточного пероксидного соединения по схеме

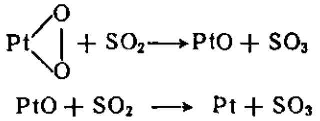


Например, механизм окисления SO_2 на платине и палладии может быть изображен следующей схемой:

1) активация кислорода при образовании адсорбционного соединения с катализатором



2) передача активного кислорода молекуле SO_2



Так как активация кислорода происходит при взаимодействии молекулы O_2 с одним атомом металла, активный центр имеет наиболее простую одноатомную структуру.

При реакциях гидрирования и дегидрирования универсальным активным центром является двухатомный ансамбль (как для двойной C=C и тройной C≡C связи, так и для двойной связи C=N). Наличию активного центра, состоящего из двух атомов, соответствует «определяющая» стадия гидрогенизационного катализа,

заключающаяся в разрыве двух связей Н—Н и С—С и образования двух новых С—Н.

Однако наряду с двухатомным центром для многих случаев гидрирования бывает активен и шестиатомный активный центр. Здесь мы встречаемся с новым явлением: кривые активности имеют несколько максимумов в зависимости от степени заполнения; это явление характерно не только для гидрирования, но, пожалуй, еще в большей степени для жидкофазного разложения пероксида водорода.

Одним из подтверждений применимости уравнений теории активных ансамблей является возможность, как показано ниже, свести все процессы с одинаковым числом атомов в активном центре к одной кривой на плоскости. Подставив уравнение (79) в (74), получаем выражение максимальной удельной активности данного катализатора для данного процесса

$$a_{n,\ \text{макс}} = r_n \frac{Sp}{s} \frac{(n-1)^{n-1}}{n!} e^{-(n-1)} \tag{88}$$

Поделив (74) на (88), находим обобщенное уравнение активности

$$\frac{a_n}{a_{n,\ \text{макс}}} = \left(\frac{e}{n-1}\right)^{n-1} (p\alpha)^{n-1} e^{-p\alpha} \tag{89}$$

выражающее одной кривой все случаи катализа с данным типом активного центра (с данным n), независимо от химической природы катализатора, носителя, условий проведения эксперимента (температура, давление, скорость и т. д.). Экспериментальные данные подтверждают теоретические предсказания.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

В предыдущих параграфах было показано, что обязательной стадией гетерогенных каталитических реакций является образование промежуточного соединения адсорбционного типа на поверхности катализатора. Свойства этого промежуточного соединения определяют направление и, в случае если процесс лежит в кинетической области, скорость химического процесса, уровень активности катализатора и те кинетические характеристики, которые обычно можно получить из опытных данных. Свойства самого промежуточного соединения определяются характером взаимодействия между исходными веществами и активными центрами катализатора на его поверхности, т. е. электронным состоянием поверхности катализатора и катализируемых молекул, а следовательно, электронным состоянием промежуточного соединения. Поэтому объяснение каталитических превращений на основе электронных представлений является одним из главных аспектов современной теории гетерогенного катализа.

Эта область химической кинетики сравнительно нова и говорить о законченных теоретических концепциях было бы преждевременно, но ею занималось большое число исследователей, так что, видимо, в недалеком будущем электронные представления в катализе помогут дать новое истолкование уже существующим и проверенным опытом теоретическим концепциям в гетерогенном катализе.

§ 14. Строение электронных оболочек и каталитические свойства переходных металлов

Среди металлов наиболее характерными каталитическими свойствами обладают переходные элементы (особенно элементы триад). Железо, например, является классическим катализатором синтеза аммиака. Кобальт, никель и металлы платиновой группы проявляют высокую активность в процессах гидрирования и дегидрирования. Металлы платиновой группы являются катализаторами и ряда окислительных процессов (окисление аммиака, окисление SO_2 и др.). Кобальт и платиновые металлы активно разлагают пероксид водорода; последние также ведут катализ гремучего газа и окисление оксида углерода. Каталитической активностью обладает медь (окисление аммиака, метанола, метана, оксида углерода; дегидрогенизация спиртов, синтез метанола под давлением и др.), вольфрам (гидрогенизация минеральных масел под давлением), отчасти серебро и золото; есть указания на активность металлического цинка при синтезе метанола из оксида углерода и водорода и при его разложении.

Характерной особенностью переходных элементов является незавершенность электронных d-оболочек, определяющая их химические (переменная валентность, склонность к комплексообразованию и др.) и многие физические (строение кристаллов, работа выхода электрона из металла, магнитные свойства и др.) свойства. Для элементов IV периода (Fe, Co, Ni) незавершенной является $3d$-оболочка, для элементов V периода (Ru, Rh) $4d$-оболочка и для элементов VI периода (W, Re, Os, Ir, Pt) $5d$-оболочка. В табл. 43 приведены распределения электронов в атомах каталитически активных в металлическом состоянии элементов, а также некоторые их свойства, связанные с электронным строением.

Приведенное распределение характерно для свободных атомов. В кристаллическом состоянии часть электронов из d-оболочек переходит в зону проводимости и возникает возможность обмена электронами между d- и внешней s-оболочкой; этому способствует энергетическая легкость подобного перехода. Так, для палладия переход из основного $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}$ состояния в состояние $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^95s^1$ требует затраты 0,8 эВ, или 77,5 кДж/моль (заметим, что последнее значение весьма близко к энергии активации многих процессов, проходящих на палладии, например, окисления SO_2 (85,3—92,0 кДж/моль), разложения пероксида водорода (50,2—66,9 кДж/моль).

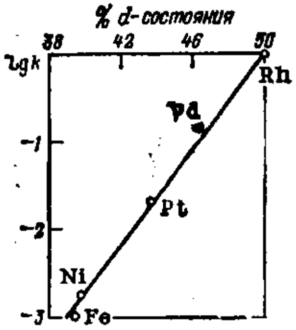


Рис. 115. Связь между каталитической активностью и вкладом d — состояния при гидрировании (по данным Бика).

Наличие или легкость образования (медь, палладий, серебро, золото) незаполненных d-оболочек, а также переходы электронов с s-оболочек на d-оболочки (железо, кобальт, никель, осмий, иридий) приводит к тому, что на внешних s- и d-оболочках образуются (или существуют в основном состоянии) неспаренные электроны. В результате этого атомы переходных элементов оказываются способными образовать ковалентные связи за счет неспаренных d- и s-электронов. Например, в случае палладия переход электрона на $5s$-оболочку приводит к образованию двух свободных валентностей — за счет неспаренных электронов на $4d$- и $5s$-оболочках.

Таким образом, при образовании кристалла переходного металла или его соединения определенная часть связей осуществляется за счет неспаренных электронов d-оболочек. В последней графе табл. 43 приведены вычисленные Полингом вклады d-состояний, которые в процентах показывают степень участия электронов d-оболочек в образовании валентных связей. Как видно, процент их участия во всех случаях достаточно велик и близок к 50. Роль d-состояний в катализе наглядно проиллюстрирована на рис. 115. Увеличение вклада d-состояния приводит к увеличению каталитической активности.

Таблица 43. Электронная конфигурация и некоторые свойства каталитических активных переходных металлов

Порядковый номер	Элемент	Электронная конфигурация														Работа выхода, кДж/моль	Магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^3$ ед. СГСЭ	Вклад d-состояния, %
		K	L		M			N				O			P			
		s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	s			
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2								452	—	40
27	Co	2	2	6	2	6	7	2								—	—	40
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2								485	—	40
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1								431	0,086	36
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7	—	1	—		—	—	0,50	50
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1				448	1,11	—
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		0				481	5,4	46
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1				435	0,20	—
74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4	2	435	0,28	43
75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5	2	—	—	46
76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	2	—	0,05	49
77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7	2	—	0,14	49
78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9	1	519	1,1	44
79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1	—	0,15	—

§ 15. Магнитные и каталитические свойства переходных металлов

Атом, не содержащий неспаренных электронов, обладает магнитным моментом, равным нулю, и во внешнем магнитном поле способен проявлять только диамагнитные свойства. Наоборот, при наличии неспаренных электронов магнитный момент постоянен и больше нуля, и во внешнем магнитном поле проявляются парамагнитные свойства. Железо, кобальт и никель в кристаллическом состоянии ферромагнитны, а остальные металлы триад парамагнитны, причем парамагнетизм растет от рутения к палладию и от осмия к платине. Между тем, например, атом палладия в основном $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}$-состоянии обладает магнитным моментом, равным нулю. Сильный парамагнетизм кристаллического палладия ($\chi = 5{,}4 \cdot 10^6$) может быть объяснен только при условии значительного вклада в кристалле $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^95s^1$-состояния, характеризующегося наличием двух неспаренных электронов на внешней оболочке.

Поскольку образование промежуточного соединения должно облегчаться при наличии свободных валентностей на поверхности катализатора, увеличение числа неспаренных электронов в общем случае должно приводить к росту каталитической активности. Следовательно, нужно ожидать параллелизма каталитических и парамагнитных свойств образцов. В ряде случаев такая корреляция действительно наблюдается.

§ 16. Работа выхода электрона и каталитические свойства переходных металлов и полупроводников

Работой выхода электронов из металла называют наименьшую энергию, которую нужно сообщить электрону проводимости металла, для того чтобы он мог выйти из металла в вакуум. Она равна

$$A_{вых} = e(\varphi - \varphi') - \mu$$

где φ и φ' — значения электрического потенциала соответственно внутри металла и в вакууме около поверхности металла; μ — химический потенциал электронного газа в металле.

Величину $\mu - e\varphi$ называют *электрохимическим потенциалом* электронного газа в металле.

В некоторых процессах при определенных условиях возможен переход электрона от металла к катализируемой молекуле. Так, предполагают, что разложение пероксида водорода на металлах с относительно небольшой работой выхода электрона включает следующую начальную стадию:

$$H_2O_2 + e^- \longrightarrow \cdot OH + OH^-$$

Работа выхода электрона для меди составляет 4,1, а для никеля — 4,9 эВ, поэтому медь должна быть более активным катализатором, разложения пероксида водорода, что и подтверждается

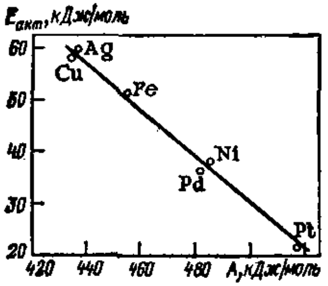


Рис. 116. Зависимость энергии активации дейтерообмена с аммиаком от работы выхода электрона из металла (по данным Кэмбелла).

опытом. Сплавы меди и никеля, скорее всего, обладают промежуточными значениями работы выхода. Действительно, каталитическая активность сплавов сильно понижается с ростом концентрации никеля. Поскольку для разложения пероксида водорода наиболее активными неорганическими катализаторами являются металлы платиновой группы (работа выхода электрона у Pt составляет 5,36 эВ), следует предположить, что разложение пероксида может идти и по другому механизму, включающему образование нестойкого промежуточного соединения с четным числом атомов кислорода.

Существуют процессы, обратные разобранному случаю, когда определяющая скорость стадия включает отдачу электрона реагирующими молекулами металлу. По этому типу, по-видимому, идет каталитический дейтерообмен между дейтерием и аммиаком

$$^{1}/_{2}D_2 + NH_3 - e^- \longrightarrow NH_3D^+$$

В этом случае следует ожидать ускорения реакции с ростом работы выхода электрона.

На рис. 116 приведена зависимость энергии активации дейтерообмена на различных металлах от работы выхода электрона. Как видно, результат опыта в целом подтверждает предсказанный механизм и показывает, что для данного процесса каталитическая активность определяется работой выхода электрона.

В случае полупроводников работой выхода называют наименьшую энергию, которую надо затратить для удаления электрона из полупроводника в вакуум. Уровень энергии, равный электрохимическому потенциалу, обычно называют *уровнем Ферми полупроводника* (см. гл. XIV, § 8). Ниже будет показано, что уровень Ферми играет большое значение в объяснении поведения полупроводников как катализаторов, поэтому нахождение работы выхода электрона для полупроводников представляет немалый интерес. Однако обычно определяют не работу выхода электрона, а контактную разность потенциалов, которая равна разности работ выхода исследуемого полупроводника и электрода сравнения.

§ 17. Образование промежуточных соединений адсорбционного типа на поверхности переходных металлов

При адсорбции газа на поверхности металла возможны два типа взаимодействия: неспецифическая ван-дер-ваальсова адсорбция и хемосорбция, приводящая к образованию более или менее стабильного поверхностного соединения между металлом и газом. На

рис. 117 приведена диаграмма «потенциальная энергия водорода, адсорбированного, на металле, — расстояние r атома H от поверхности металла». При ван-дер-ваальсовой адсорбции молекулы водорода удерживаются силами межмолекулярного взаимодействия на поверхности: этому соответствует небольшой минимум на потенциальной кривой системы $2M + H_2$. При хемосорбции осуществляется диссоциация молекулярного водорода и образуется соединение типа MH. Переход в хемосорбированное состояние осуществляется при затрате некоторой энергии активации ΔE. Потенциальная кривая системы $2M + 2H$ имеет достаточно глубокий (определяемый теплотой хемосорбции) минимум, объясняющий значительно большую устойчивость хемосорбционного слоя по сравнению с ван-дер-ваальсовым.

В плане электронных представлений возможны два различных механизма процесса хемосорбции.

1. Поверхность металла обладает меньшим сродством к электрону *адсорбирующегося атома. Типичный пример подобной системы* — хемосорбция атомов кислорода на металлической поверхности. В этом случае возникает ковалентная связь за счет перехода электрона из металла на вакантные уровни $2p$-оболочки атома кислорода. Таким образом, при хемосорбции кислорода число свободных электронов в зоне проводимости металла должно уменьшаться.

2. Поверхность металла обладает большим сродством к электрону по сравнению со сродством к электрону адсорбирующегося атома. Подобное соотношение выполняется, например, при адсорбции водорода на металлической поверхности. В этом случае происходит переход электрона от адсорбирующейся молекулы в металл, и число электронов в зоне проводимости должно увеличиваться.

Следует отметить, что приведенные крайние типы механизма хемосорбции не абсолютны и между ними возможны различные переходные формы. При определенных условиях одни и те же молекулы могут быть и донорами и акцепторами электронов. Например, при взаимодействии со щелочными металлами водород, образуя гидриды, приобретает электрон от атома щелочного металла, т. е. является акцептором.

Оба случая проверяли экспериментально. Наиболее интересные и убедительные результаты были получены при измерении электрического сопротивления тонких металлических пленок до и после адсорбции на них различных газов. На рис. 118, *а* показано увеличение сопротивления прозрачной никелевой пленки ($90 \cdot 10^{15}$ *атомов на* 1 см^2) *при адсорбции кислорода*. Интересно, что увеличение сопротивления необратимо и металл не возвраща-

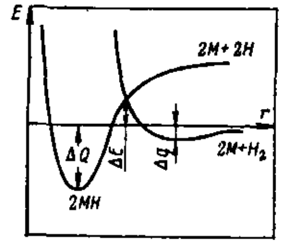


Рис. 117. Потенциальная энергия адсорбции водорода на металле.

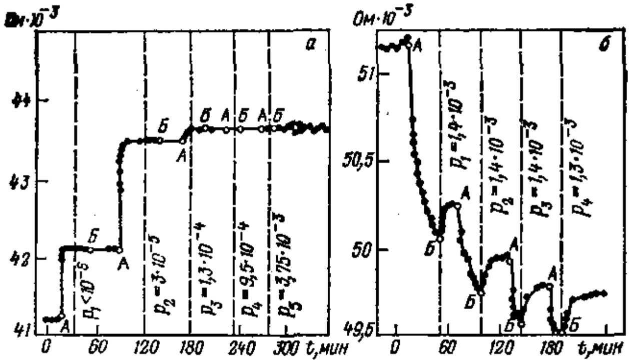


Рис. 118. Изменение сопротивления тонких никелевых пленок при адсорбции (по данным Зурмана и Шульца) (*А* — впуск газа; *Б* — отсос газа):

а — адсорбция кислорода при 90,5 К; *б* — адсорбция водорода при 294,3 К.

ется в исходное состояние при откачке кислорода. Новые порции газа увеличивают сопротивление.

Наиболее вероятным механизмом хемосорбции является диссоциация молекул O_2 при соударении с поверхностью. Атомы кислорода вытягивают электроны с поверхности металла, и образуется устойчивая поверхностная оксидная пленка. Заполнению поверхности соответствует все меньший эффект повышения сопротивления при последовательных впусках новых порций газа.

На рис. 118, *б* показаны аналогичные экспериментальные результаты для адсорбции водорода. Теоретически ожидаемое понижение сопротивления весьма отчетливо. Обращает на себя внимание некоторая неполная обратимость при откачке газа — удаление части водорода с поверхности приводит к увеличению сопротивления до предельного значения, соответствующего количеству водорода, необратимо связанного с поверхностью металла. Максимальное необратимое покрытие получено при соотношении 1,5 молекулы H_2 на один поверхностный атом никеля. Этот факт может быть объяснен, если предположить, что часть атомов, образовавшихся при диссоциации адсорбировавшихся молекул, диффундирует в глубь никелевой пленки. Эта часть газа при откачке вновь подходит к поверхности, атомы рекомбинируют и удаляются в виде молекул H_2.

В зависимости от соотношения работы выхода электрона из металла и сродства молекулы к электрону при адсорбции других молекул также возможно как уменьшение, так и увеличение сопротивления металлической пленки. Динитроксид и оксид углерода, подобно кислороду, увеличивают сопротивление. Непредельные углеводороды при низких (до 100 К) температурах уменьшают сопротивление, а при достаточно высоких, наиболее практически интересных для выяснения механизма каталитических процессов, увеличивают. Таково же влияние бутадиена при его адсорбции на никелевой пленке при 200 °С, показанное на

рис. 119, *а*. Предельные углеводороды, этан, пропан, бутан не вызывают никакого эффекта.

С помощью измерения сопротивления металлической пленки можно проследить не только за механизмом адсорбции, но и за механизмом химической реакции. Разберем, например, показанное на рис. 119, *б* гидрирование бутадиена на никелевой пленке

$$C_4H_6 + 2H_2 = C_4H_{10}$$

При впуске смеси бутадиен — водород (1 : 2) сопротивление резко падает; следовательно, на никеле адсорбируется только водород. В ходе реакции сопротивление немного возрастает. По-видимому, потребляющийся при гидрировании водород частично вновь возмещается водородом, адсорбирующимся из газовой фазы, а поверхность оказывается частично занятой инертными молекулами бутана. Отсутствие эффекта возрастания сопротивления указывает, что в присутствии водорода бутадиен не адсорбируется и реакция каталитического гидрирования происходит между адсорбированными атомами водорода и подходящими к ним из газовой фазы молекулами бутадиена.

Во многих случаях на поверхности катализатора образуются поверхностные промежуточные соединения, в которых атомы катализатора сохраняют связь со своей кристаллической решеткой. Так, можно предполагать, что при катализе соединениями переходных металлов образуются промежуточные соединения с субстратом, аналогичные комплексным соединениям. На основании этого предположения последнее время пытаются объяснить повышенную реакционную способность хемосорбированных молекул с помощью теории поля лигандов и трактовать возникающие связи некоторых органических молекул с катализаторами как π-связи. Таким образом, наметились пути объединения гетерогенного и гомогенного катализа в общую систему.

В некоторых случаях при образовании промежуточного соединения металла с лигандом, которым является реагирующая молекула, может происходить перенос заряда от лиганда к металлу

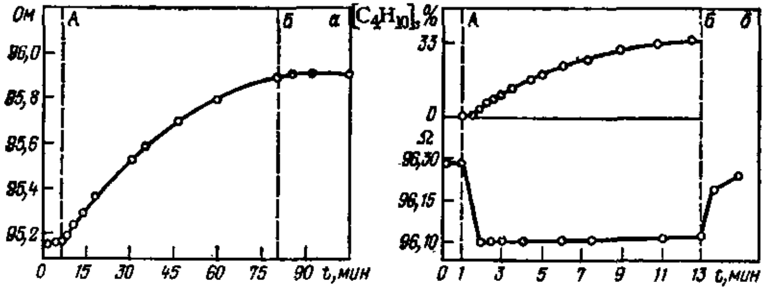


Рис. 119. Изменение сопротивления тонких никелевых пленок при адсорбции и каталитическом процессе (по данным Ринеккера) (*А* — впуск газа; *Б* — отсос газа):

а — адсорбция бутадиена при 200 °С; *б* — гидрирование бутадиена при 200 °С.

с образованием так называемого *комплекса с переносом заряда* (КПЗ). Соединения этого типа можно рассматривать как молекулярные донорно-акцепторные соединения. При образовании таких соединений возможно смещение заряда от донора к акцептору вплоть до образования ионной связи. Чаще всего в комплексах с переносом заряда возникающая связь носит полярный характер.

Если твердые катализаторы являются кислотами или основаниями и ускоряют реакции, которые в гомогенной среде протекают под действием кислот и оснований, то их каталитическое действие пытаются связать с теориями гомогенного кислотно-основного катализа.

Материал, изложенный в предыдущих параграфах, показывает, что незавершенность *d*-оболочек является важным свойством атомов металлических катализаторов. Однако экспериментальные данные, полученные в последнее время, показывают, что роль металлов в каталитическом действии твердых тел, по-видимому, не является решающей. Так, С. З. Рогинскому с сотр. удалось обнаружить отчетливые каталитические свойства у металлического германия — типичного полупроводника, атомы которого не содержат незавершенных *d*-оболочек. Эксперименты проводили как с порошком германия, полученным дроблением монокристаллических образцов, так и с напыленными в вакууме германиевыми пленками. Было доказано, что германий каталитически активен по отношению к дегидрированию метилового, изопропилового и этилового спиртов уже при 170—200 °С. Оказалось также, что на металлическом германии идет дегидрирование циклогексана и разложение гидразина. (Характерно, что для германиевых катализаторов кислород является, по-видимому, специфичным поверхностным ядом.)

Таким образом, механизм катализа, связанный с электронными переходами в (или из) незаполненную *d*-оболочку, не является единственным. Это подтверждается каталитической активностью многих оксидов, являющихся полупроводниками. К объяснению их каталитических свойств на основе электронных представлений мы и перейдем.

§ 18. Электронный механизм хемосорбции на полупроводниках

Существует несколько концепций, описывающих адсорбционные и каталитические свойства полупроводниковых кристаллов в плане электронных представлений. Мы будем в основном следовать теории, развиваемой Ф. Ф. Волькенштейном.

Предельной моделью теории является ионный кристалл, образованный ионами с оболочкой инертного газа. В первом приближении рассматривается кристалл идеальный, т. е. имеющий лишь термодинамически равновесное количество дефектов и не содержащий микроскопических нарушений решетки. При абсолютном нуле в таком кристалле нет свободных электронов, и он состоит

только из ионов с определенным зарядом. Однако при любой отличной от нуля температуре часть электронов переходит в зону проводимости кристалла. Таким образом, в объеме, а следовательно, и на поверхности его будет иметься определенное число свободных электронов и нейтральных атомов. Их наличие приведет к появлению на поверхности свободных валентностей — положительных в случае свободного электрона и отрицательных при отсутствии электрона у частицы, расположенной на поверхности кристалла. В рассматриваемом идеальном кристалле эти свободные валентности могут перемещаться по решетке, поскольку электрон зоны проводимости может переходить от одного металлического иона к другому, образуя нейтральный атом металла в ионной решетке. Число свободных валентностей будет увеличиваться экспоненциально с ростом температуры, причем для принятой модели высота активационного барьера определится шириной запрещенной зоны в данном кристалле. Хотя свободные валентности перемещаются по кристаллической решетке, их доля на поверхности при постоянной температуре будет постоянна, поскольку числа уходов и выходов на поверхность при равновесии равны.

Наличие свободных валентностей на поверхности кристалла определяет, прежде всего, адсорбционные свойства образца, поскольку соприкасающиеся с поверхностью молекулы газа получают возможность взаимодействовать с отдельными частями кристаллической решетки. Теоретически можно представить три возможных типа взаимодействия.

1. Образование «слабой» гомеополярной связи, осуществляемой за счет «затягивания» валентного электрона адсорбирующейся частицы в поверхностную зону решетки. Простой моделью подобного взаимодействия является адсорбция одновалентного электроположительного атома (например, атома водорода). Чем сильнее затягивание электронного облака в решетку, тем прочнее возникающая адсорбционная связь. При этом существенно, что в результате образования одноэлектронной связи в запрещенной зоне кристалла образуется локальный уровень, который может быть занят электроном решетки. В результате возникает «прочная» связь.

2. Образование «прочной» гомеополярной связи, являющейся уже двухэлектронной связью. Переход из «слабой» в «прочную» связь может быть осуществлен, как это показано схематически

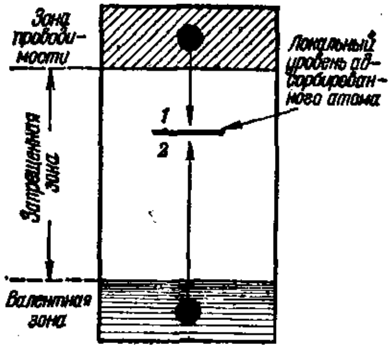
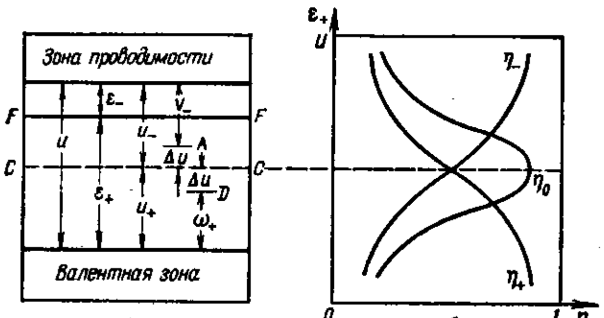


Рис. 120. Схема превращения «слабо» гомеополярной связи в «прочную» в результате перехода электрона из зоны проводимости (*1*) или из валентной зоны (*2*).



а б

Рис. 121. Схема электронных уровней полупроводника (*а*):

FF — уровень Ферми; *CC* — середина запретной зоны; *A* — акцепторный уровень; *D* — донорный уровень; *u* — ширина запретной зоны; ε, ω, Δu, $u_- u_+$ — энергетические расстояния между зонами и уровнями

и доля различных форм хемосорбции молекул η_0, η_+, η_- как функция параметра ε (*б*).

на рис. 120, при переходе свободного электрона из зоны проводимости или при переходе электрона из валентной зоны на локальный уровень адсорбированного атома. В первом случае в образовании связи участвует «свободная» валентность поверхности, во втором — в решетке образуется электронная «дырка». Энергетически первый путь, по-видимому, предпочтительней, и поэтому наличие электронов в зоне проводимости должно благоприятно сказываться на упрочнении «слабой» гомеополярной связи при адсорбции. Поскольку электрон снова может с локального уровня перейти или в зону проводимости или в валентную зону, оба типа связи могут переходить друг в друга.

Первая прочная связь называется *n-связью, или акцепторной связью*, так как в ней участвует свободный электрон, захваченный адсорбированной частицей; вторая прочная связь называется *p-связью, или донорной связью*, так как в ней участвует захватывающая адсорбированной частицей дырка. По своей природе акцепторная связь, как и донорная, может быть чисто ионной, чисто гомеополярной или, в общем случае, связью смешанного типа. Это зависит от природы адсорбата и адсорбента.

3. Образование ионной связи из «слабой» гомеополярной, если электрон, которым она была обусловлена, перейдет в решетку. Тогда положительно заряженный адсорбированный ион будет удерживаться избыточным отрицательным зарядом решетки. С позиций реакционной способности адсорбированных частиц важно, что «прочная» гомеополярная и ионная связи представляют собой состояния с насыщенной валентностью, а у «слабой» гомеополярной связи свободная валентность адсорбированного атома остается ненасыщенной.

Возникновение хемосорбированной связи за счет свободного электрона на поверхности приводит к тому, что адсорбирующая валентно-насыщенная частица превращается в ион-радикал, а адсорбирующийся радикал — в валентно-насыщенную частицу и при этом заряженную. Свободная валентность, блуждающая по кристаллу, может вызвать разрыв валентной связи внутри адсорбирующейся молекулы по механизму, аналогичному механизму взаимодействия радикала с молекулой.

Адсорбция молекулы на полупроводнике приводит к появлению локальных акцепторных или донорных уровней в запрещенной зоне кристалла. Удаление электрона с акцепторного уровня или дырки с донорного уровня означает переход хемосорбированной частицы из состояния «прочной» связи в состояние «слабой» связи. При наличии электронного равновесия на поверхности определенные доли хемосорбированных частиц будут находиться на поверхности в состоянии «слабой», «прочной» акцепторной и «прочной» донорной связи. Обозначим соответственно через N_0, N_-, N_+ число частиц на поверхности, находящихся в каждом из этих состояний.

Согласно статистике Ферми, будем иметь

$$\frac{N_-}{N_0 + N_-} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_- - v_-}{kT}\right)} \tag{90}$$

$$\frac{N_+}{N_0 + N_+} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_+ + w_+}{kT}\right)} \tag{91}$$

где ε_-, ε_+ — расстояния от уровня Ферми *FF* до зоны проводимости или до валентной зоны соответственно. Остальные обозначения приведены на рис. 121, *а*.

Введем обозначения

$$\eta_0 = \frac{N_0}{N}; \quad \eta_- = \frac{N_-}{N}; \quad \eta_+ = \frac{N_+}{N} \tag{92}$$

(N — общее число хемосорбированных частиц), тогда очевидно, что

$$\eta_0 + \eta_- + \eta_+ = 1 \tag{93}$$

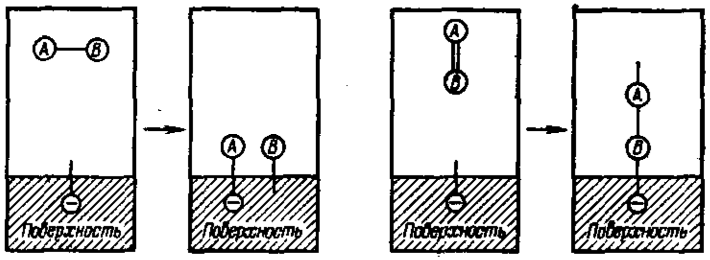
После преобразования (90) и (91) получим

$$\eta_0 = \frac{1}{1 + 2\exp\left(-\frac{\Delta u}{kT}\right)\operatorname{ch}\frac{\varepsilon_+ - u_+}{kT}} \tag{94}$$

$$\eta_- = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta u}{kT} + \frac{\varepsilon_+ - u_+}{kT}\right)}{1 + 2\exp\left(-\frac{\Delta u}{kT}\right)\operatorname{ch}\frac{\varepsilon_+ - u_+}{kT}} \tag{95}$$

$$\eta_+ = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta u}{kT} - \frac{\varepsilon_+ - u_+}{kT}\right)}{1 + 2\exp\left(-\frac{\Delta u}{kT}\right)\operatorname{ch}\frac{\varepsilon_+ - u_+}{kT}} \tag{96}$$

Зависимость η_0, η_-, η_+ от ε_+ показана на рис. 121, *б*. Из рисунка видно, что при перемещении уровня Ферми снизу вверх, т. е. по



а б

Рис. 122. Схема электронного механизма взаимодействия молекул со свободной валентностью поверхности:

а — молекула с простой связью; б — молекула с двойной связью.

мере удаления его от валентной зоны и приближения к зоне проводимости, величина η_- монотонно возрастает, η_+ монотонно убывает (увеличивается число частиц, связанных с поверхностью акцепторной связью, и уменьшается число частиц, связанных донорной связью). Что касается величины η_0, характеризующей относительное содержание «слабой» формы хемосорбции, то при монотонном перемещении уровня Ферми она проходит через максимум.

Если уровень Ферми FF расположен достаточно высоко над уровнем CC, так что $\varepsilon_+ - u_+ \gg kT$, то $\eta_- \gg \eta_+$; т. е. практически все хемосорбированные частицы выполняют роль акцепторов. Если же уровень Ферми расположен достаточно низко над уровнем CC, так что $\varepsilon_- - u_- \gg kT$, то $\eta_+ \gg \eta_-$, т. е. фактически все хемосорбционные частицы являются донорами. Таким образом, относительное содержание на поверхности различных форм хемосорбции, а тем самым и реакционная способность хемосорбционных частиц, однозначно определяется положением уровня Ферми.

Примесь донорных молекул, сорбирующихся на поверхности катализатора, будет ускорять акцепторные реакции и замедлять донорные; примесь акцепторных молекул будет замедлять акцепторные реакции и ускорять донорные. Этим можно объяснить явление газового промотирования, когда промотор входит в состав реагирующей смеси.

Как сказано выше, при химическом взаимодействии молекулы с насыщенными связями с поверхностью первым актом должен явиться разрыв одной из связей адсорбирующейся частицы. Этот разрыв осуществляется при встрече молекулы со свободной валентностью (свободным электроном или электронной дыркой) поверхности. Дальнейший характер образования адсорбционного соединения существенно зависит от того, содержит молекула одинарные или кратные связи. На рис. 122, *а* показана схема адсорбции молекулы, в которой два атома (или радикала) A и B соединены простой связью. Разрыв этой связи приводит к образованию поверхностного соединения с «прочной» (на схеме «атом A — поверхность») и «слабой» («атом B — поверхность») гомеополярными связями. В результате обратимых процессов электронного обмена с поверхностью атомы (или радикалы) A и B определенное время пребывают в каждом из трех типов состояния адсорбционной связи. Соответственно изменяется их реакционная способность. При адсорбции молекулы с кратной связью типа A=B происходит (рис. 122, *б*) разрыв одной из связей и образование радикального поверхностного соединения типа «поверхность — A—B», в котором связь с поверхностью первоначально является «прочной» гомеополярной связью.

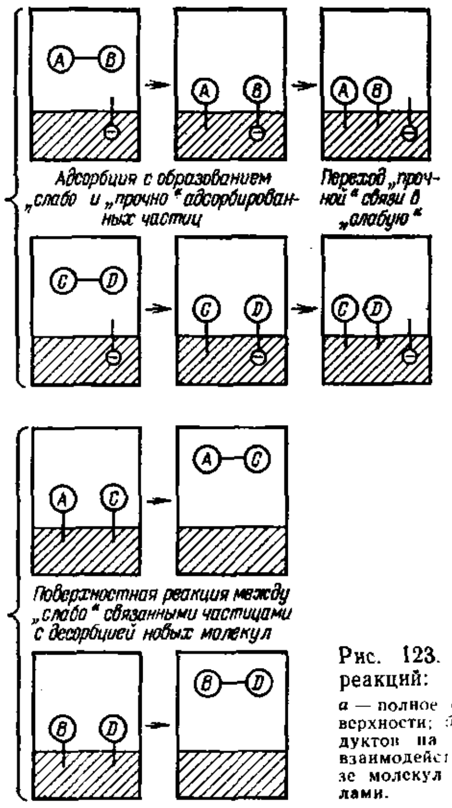
§ 19. Электронный механизм гетерогенных реакций на полупроводниках

Электронные представления могут быть использованы не только для объяснения процессов адсорбции, но и в простейших случаях и для объяснения гетерогенных каталитических реакций.

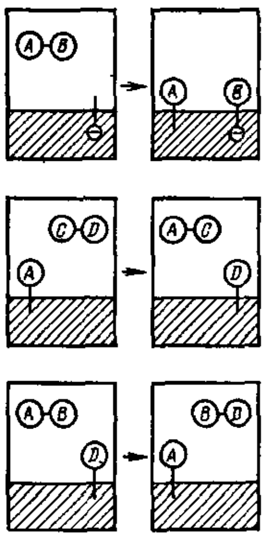
Рассмотрим реакцию обмена типа

$$AB + CD \rightleftarrows AC + BD$$

причем молекулы AB и CD — насыщенные.



а



б

Рис. 123. Два типа поверхностных реакций:

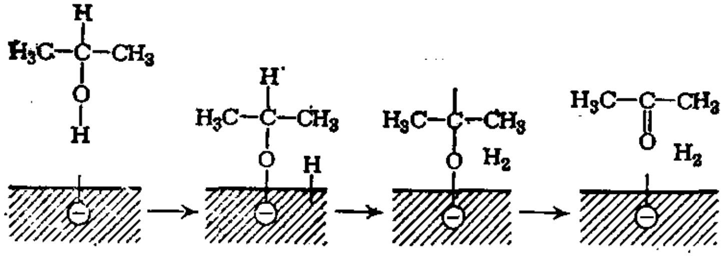
а — полное образование продуктов на поверхности; *б* — частичное образование продуктов на поверхности и частичное при взаимодействии находящихся в газовой фазе молекул с адсорбированными радикалами.

Можно представить два пути гетерогенного протекания этой реакции. Во-первых, обе молекулы могут диссоциировать на поверхности (рис. 123, *а*) и дать четыре адсорбированных радикала, мигрирующих в состоянии «слабой» связи по поверхности. Встречаясь, они образуют продукты реакции, которые и десорбируются. Во-вторых, адсорбироваться может только одна молекула (рис. 123, *б*), а вторая взаимодействует с адсорбированными частицами из газовой фазы, образуя одну из молекул продукта и оставляя на поверхности радикальный остаток, связанный с ней «слабой» гомеополярной связью.

Как видно из обеих схем, по крайней мере в начальной стадии решающим для протекания реакции является наличие свободной валентности на поверхности. С этой точки зрения чем больше будет свободных валентностей, тем интенсивней должен идти каталитический процесс. В отдельных случаях это подтверждается экспериментально.

Так, исследуя каталитическое дегидрирование изопропанола на оксиде цинка с образованием ацетона. С. Я. Пшежецкий и И. А. Мясников нашли непосредственную зависимость между выходом продукта и электропроводностью оксида цинка при различных температурах. При проведении процесса в атмосфере чистого азота (рис. 124) выход ацетона и электропроводность симбатно изменяются с изменением температуры, начиная резко возрастать после 600 °С. Добавление всего лишь 0,4 % кислорода к смеси отчетливо снижает и электропроводность, и эффективность катализа. Оксид цинка является типичным электронным проводником; свободные валентности в нем представлены электронами в зоне проводимости. Образующиеся при диссоциации на поверхности кислородные атомы адсорбируются, захватывая электроны из зоны проводимости, как это выше было разобрано для взаимодействия кислорода с никелевой пленкой (см. § 17 этой главы).

Для дегидрирования изопропанола Ф. Ф. Волькенштейн предложил механизм, схематически изображенный ниже:



Первой стадией является взаимодействие молекулы изопропилового спирта со свободной валентностью поверхности и образование адсорбированного радикала $(CH_3)_2CHO$ и атома водорода, который уже во второй стадии рекомбинирует с водородом вторичного атома углерода с образованием молекулы водорода.

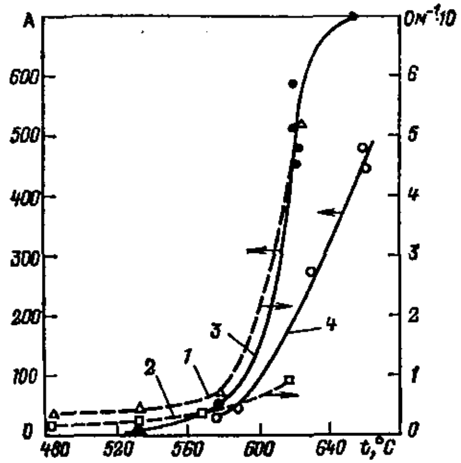


Рис. 124. Проводимость ZnO (*1*, *2*) и каталитическая активность (выход ацетона *3*, *4*) в зависимости от температуры при дегидрировании изопропанола при проведении процесса в атмосфере азота (*1*, *3*) и в смеси $N_2 \pm 0{,}4$ % O_2 (*2*, *4*) (по данным С. Я. Пшежецкого и И. А. Мясникова).

Оставшийся адсорбированным радикал $(CH_3)_2CO$, десорбируясь, образует молекулу ацетона.

Таким образом, любые причины (адсорбция кислорода, изменение температуры), изменяющие концентрацию электронов в зоне проводимости полупроводникового катализатора, не только должны изменять электропроводность кристалла, но симбатно с ней изменять каталитическую активность, что и подтверждается опытными данными.

§ 20. Место электронных представлений в теории гетерогенного катализа

Общим итогом применения электронных представлений в гетерогенном катализе является вывод, что каталитическая активность прямо связана с числом свободных валентностей на поверхности катализатора. Однако следует помнить, что все теоретические представления катализа на полупроводниках в основном касаются идеального кристаллического состояния с использованием зонной теории твердого тела, которая построена в одноэлектронном приближении. Поэтому производить количественную обработку результатов, полученных на реальных катализаторах, с помощью рассмотренных выводов и формул невозможно. Тем не менее применение рассмотренного подхода позволяет сделать интересные качественные обобщения.

Реальный образец отличается от идеального наличием сверхравновесного количества дефектов, примесей, создающих в запрещенной зоне локальные электронные уровни, макроискажений решетки в виде разрывов и трещин, приводящих к блочной структуре реального твердого тела. В общем случае все эти факторы ведут к появлению значительно большего числа свободных валентностей на поверхности катализатора по сравнению с таковыми в идеальном кристалле. Таким образом, активность реального катализатора должна быть выше идеального.

Более того, если в идеальном кристалле каждая данная свободная валентность может непрерывно блуждать по кристаллу,

переходя от одного участка поверхности к другому, уходя с поверхности в глубь решетки и обратно, в реальном кристалле на поверхности неизбежно будут существовать ловушки, в которых свободная валентность локализуется и значительно большее время существует в фиксированном состоянии. Такими ловушками могут быть любые поверхностные нарушения решетки и в первую очередь атомы катализатора, в той или иной степени утратившие свои связи с решеткой. Следовательно, в реальном кристалле не только значительная доля свободных валентностей локализована, но и распределение свободных валентностей между поверхностью и объемом по сравнению с распределением в идеальном случае сдвинуты «в пользу» поверхности.

Основная идея большинства теорий активных центров сводится к тому, что активный центр, будь то «пик» Тейлора, «мультиплет» Баландина или «ансамбль» Кобозева, является образованием, в той или иной мере разорвавшим свои связи с кристаллом. Это подтверждается и с позиций электронных представлений.

Не следует думать, что электронные теории в гетерогенном катализе призваны заменить уже существующие теоретические концепции. Рассматривая каталитический акт в новом аспекте, эти теории дают новое истолкование уже сложившимся и апробированным понятиям, открывают путь к более глубокому познанию установленных фактов, например, особому по сравнению с нормальной решеткой состоянию активного центра, составу центра, избирательности и специфичности действия катализатора и т. п.

ГЛАВА XV

КИНЕТИКА ФЕРМЕНТАТИВНОГО КАТАЛИЗА

§ 1. Ферменты

Ферменты, или *энзимы* — это белки, играющие роль катализаторов в живых системах. Молекулярная масса этих белковых молекул составляет $10^4 \div 10^7$.

Первоначальная структура ферментов состоит из аминокислотных остатков, соединенных линейными ковалентными (пептидными) связями. Макромолекула белка состоит из закономерно расположенных аминокислотных остатков, т. е. построена по определенному коду. Подавляющее большинство известных белков может быть построено всего только из 20 аминокислот.

Свойства каждого белка зависят от характерной для него последовательности аминокислотных остатков. Ферментные белки могут быть получены в кристаллических состояниях.

Известно около 200 кристаллических ферментов. Всякие воздействия, нарушающие упорядоченную структуру белка, такие,

как повышение температуры, действие некоторых растворителей, приводят к его денатурации. Денатурированные белки не способны кристаллизоваться и теряют свойства катализаторов.

Ферменты относятся к глобулярным белкам, поэтому кроме первичной, вторичной и третичной структур имеют так называемую четвертичную структуру. Глобула строится таким образом, что некоторые полипетидные цепи или части этих цепей скручиваются в спираль, а затем такие сложные структуры, содержащие скрученные цепи, определенным образом укладываются в пространстве.

Характер спирализации цепи называют *вторичной структурой*. *Третичная структура* характеризует пространственную укладку частично или полностью скрученной полипептидной цепи. Образование спиралей, если не учитывать действия боковых цепей, можно объяснить наличием межвитковых водородных связей, соединяющих группы —NH— и —CO— удаленных аминокислотных остатков. Образование таких связей сопровождается выигрышем энергии 5,8 кДж на моль связей. Характер объединения структурно независимых единиц в одну глобулу называется *четвертичной структурой белка.*

Каталитическое действие ферментов связано с наличием в белковых макромолекулах некоторых участков, играющих роль активных центров. Для того чтобы центр имел высокую каталитическую активность, он должен быть определенным образом расположен в макромолекуле.

В состав активного центра ферментов входят кислотные или основные группы, находящиеся в необходимом для данного типа реакции состоянии ионизации. В состав каталитических центров большинства изученных ферментов в различном сочетании входят имидазол гистидина, флавины, тиоловая группа цистеина, карбоксильные группы аспарагиновой и глутаминовой кислот, спиртовая группа серина, пиродоксалевая группа и некоторые другие.

Кислотно-основные группы входят в состав молекул всех белков, однако не все белки являются катализаторами. Это объясняется тем, что только при вполне определенном расположении этих групп друг относительно друга, т. е. только при строго определенной вторичной, третичной, а иногда и четвертичной структуре белка, эти кислотно-основные группы становятся активными каталитическими центрами. Поэтому функциональные группы, входящие в состав ферментов, проявляют свойства, не характерные для них в низкомолекулярных соединениях.

Ферменты высокоспецифичны по отношению к субстратам. Между реагирующими молекулами или их превращающимися группами и активными центрами ферментов должно быть структурное соответствие. Этим объясняется не только высокая специфичность, но и стереоспецифичность ферментов. Субстрат комплементарно присоединяется к ферменту. Стереоспецифичность ярко проявляется в способности некоторых ферментов превращать либо только L-форму, либо только D-форму субстрата.

На участке фермента, в котором находится активный центр, всегда имеется строго определенная последовательность аминокислотных остатков. Например, глицеральдегидфосфатдегидрогеназы, выделенные из дрожжей и из мышц кролика, имеют в целом разный аминокислотный состав, но последовательность аминокислот в области активного центра на протяжении 18 остатков у них одинакова. Это явление характерно для высокоспецифичных ферментов. У менее специфичных ферментов в последовательности аминокислот активного центра наблюдаются небольшие вариации.

Активность фермента определяется не только химическим строением активного центра, но и конформацией фермента. Инактивация фермента может происходить или в результате изменения химического состава активного центра, или вследствие изменения конформации. Последнее в ряде случаев приводит к тому, что активный центр становится недоступным. Возможности небольших изменений конформации в области активного центра позволяют наилучшим способом объединить молекулы субстрата с активным центром при образовании активного промежуточного продукта.

Лучшему взаимодействию субстрата с ферментом способствует также и то, что в макромолекуле фермента имеются области, на которых происходит адсорбция молекулы субстрата на необходимых расстояниях от активного каталитического центра, что способствует протеканию химического процесса. Адсорбционные центры обеспечивают доступ к каталитическому центру только вполне определенным молекулам. Это обстоятельство приводит к тому, что многие ферменты, в отличие от известных гомогенных и гетерогенных катализаторов, проявляют абсолютную субстратную специфичность, т. е. каждый фермент способен осуществлять обратимое или необратимое превращение только одного субстрата или одной пары (для бимолекулярных процессов) субстратов в соответствующие продукты, проявляя инертность к гомологам субстратов. Есть ферменты, называемые малоспецифичными, которые ускоряют несколько разных типов реакций, но и они часто оказываются абсолютно специфичными по отношению к одной определенной реакции.

Структурные данные, указывающие способ пространственной укладки полипептидной цепи, т. е. раскрывающие третичную структуру белковых глобул, подтверждают наличие адсорбционных центров, построенных в виде «щели» и расположенных недалеко от каталитических центров. Так, активный центр карбоангидразы представляет собой некоторую «щель», на дне которой и располагается каталитический участок. Эти «щели» имеют вполне определенные геометрические размеры и такое распределение полярных и неполярных групп, которое позволяет пропускать к каталитическим центрам и придавать необходимую ориентацию молекулам со строго определенным строением и химическими свойствами. Этим самым обусловливается специфичный отбор субстратов.

Из-за возможности небольших изменений конформации макромолекул ферментов адсорбционный центр в виде «щели» в глобуле является в некоторой мере подвижной структурой. На рис. 125 приведена грубая схема строения глобул фермента, на которой показаны каталитические и адсорбционные центры.

Как уже сказано, высокая специфичность ферментов проявляется не только по отношению к химическому составу реагентов, но и к их пространственному строению. Например, если молекула продукта реакции содержит асимметрический атом, а молекула исходного субстрата симметрична, значит фермент осуществляет асимметрический синтез одного изомера. Если же исходное вещество представляет собой рацемическую смесь, фермент ускоряет превращение только одного изомера. Если в качестве исходных веществ берут *цис*- и *транс*-изомеры, высокоспецифичный фермент изменяет скорость реакции только одного стереоизомера.

Специфичность ферментов можно подразделить на следующие: 1) абсолютную специфичность, например, уреаза, ускоряющая гидролиз мочевины, не оказывает никакого действия на ее производные; 2) абсолютную групповую специфичность, когда фермент катализирует превращение определенных категорий соединений, например, алкогольдегидрогеназа катализирует окисление в присутствии специфического субстрата (см. ниже) этилового спирта в альдегид, но она способствует, хотя и в меньшей степени, и окислению неразветвленных спиртов нормального строения; 3) относительную групповую специфичность, которой обладает трипсин, способный гидролизовать пептидную связь и действовать как экстраза при условии, что карбонильная группа пептидной или эфирной связи принадлежит лизину или аргинину — аминокислоте, боковая цепь которой имеет положительный заряд; 4) стереохимическую специфичность (ферменты способны отличать свой субстрат от его оптического изомера, например, оксидаза *L*-аминокислот не действует на *D*-аминокислоты). Стереоспецифичность указывает, что во взаимодействии субстрата с ферментом должно участвовать по крайней мере три из четырех заместителей у оптически активного атома углерода.

Экспериментальные данные показывают, что кислотно-основные группы фермента должны находиться в определенном состоянии ионизации. Поэтому активность ферментов сильно зависит от pH среды, в которой протекает биохимическая реакция. Для каждого фермента существует такая область значений pH, в которой активность фермента наибольшая.

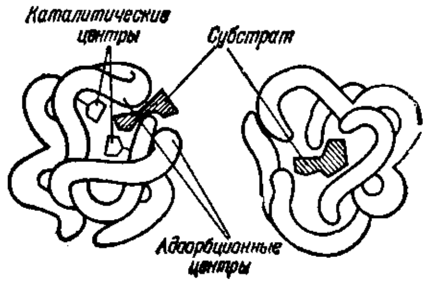


Рис. 125. Схема адсорбции субстрата в глобулах фермента.

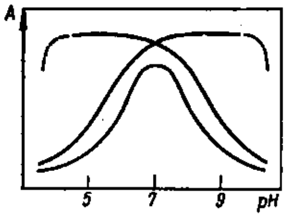


Рис. 126. Типичные кривые зависимости активности фермента от pH среды. (Падение активности при крайних значениях pH, обозначенное пунктирной линией, обусловлено денатурацией белка.)

Качественно такую зависимость можно объяснить изменением конформации макромолекулы в результате перераспределения зарядов, а также изменением степени диссоциации кислотных групп. При предельных значениях pH часто происходит денатурация фермента. Типичные кривые зависимости активности фермента от pH среды показаны на рис. 126. В большинстве случаев максимум pH лежит вблизи нейтральной зоны ($pH = 7 \pm 2$).

Кроме высокой специфичности, что является главной особенностью ферментов, они характеризуются высокой активностью. Некоторые ферменты по активности во много раз превосходят активность известных гомогенных и гетерогенных катализаторов. Например, уреаза ускоряет реакцию гидролиза мочевины

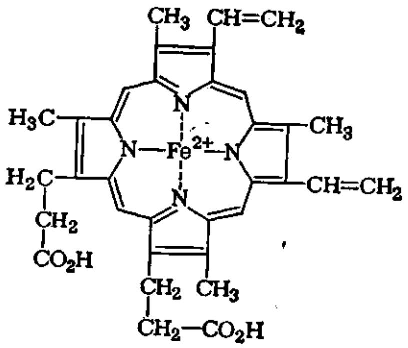
$$(H_2N)_2C{=}O + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_3$$

$$\Delta H = -58 \text{ кДж/моль}$$

в 10^7 раз больше, чем обычные катализаторы. Сопоставление скоростей реакций при одинаковых концентрациях субстрата в присутствии фермента и небелкового катализатора позволяет установить, какой из примененных катализаторов является более эффективным в данных условиях, но без детального анализа нельзя сказать, чем обусловлено это преимущество. Для решения этого вопроса необходимы данные, позволяющие установить те элементарные процессы, из которых складывается весь процесс в целом.

Несмотря на большое разнообразие типов химических превращений, совершающихся в присутствии ферментов, скорости ферментативных реакций варьируют не в очень широких пределах. Ферменты снижают энергию активации химической реакции. Например, в гомогенной среде в отсутствие катализаторов разложение пероксида водорода идет с энергией активации 75,6 кДж/моль, в присутствии Fe^{3+} энергия активации снижается до 54,6, фермент каталаза снижает энергию активации до 16,8 кДж/моль. Это сопоставление не является строгим, так как механизм реакции в этих трех случаях разный, т. е., вообще говоря, рассматривается не одна и та же реакция.

В ферменте имеется один или более участков, в которых происходит катализ за счет тесного контакта фермента с субстратом. Молекулярная масса субстрата обычно много меньше, чем у фермента. Активный центр состоит из немногочисленных реактивных групп — боковые цепи некоторых аминокислот, амидные группы, остовы полипептидной цепи. В состав активных центров некоторых ферментов входят *простетические группы* — прочно связанные с белком группы неаминокислотной природы, принимающие непосредственное участие в акте каталитического превращения. Такие группы в ряде случаев не могут быть отделены от белка диализом. В состав белков — переносчиков кислорода (цитохрома С, миоглобина и гемоглобина), а также ферментов, катализирующих различные реакции окисления, и для ферментов, катализирующих разложение пероксидов, в качестве простетической группы входит гемжелезопорфириновый комплекс:



Для осуществления некоторых ферментативных реакций, кроме фермента и субстрата, необходимо присутствие еще одного вещества, которое в ходе ферментативных реакций испытывает циклические превращения. Такие вещества получили название *коферментов*. Так как они не играют роль катализаторов, а выступают в качестве субстрата, их в последнее время рекомендуют называть *специализированными субстратами*. В ходе реакции специализированный субстрат превращается в новый продукт. В результате суммарного метаболического полиферментного процесса необратимого расходования специализированного субстрата не происходит, он регенерируется за счет других ферментативных реакций, в которых продукт его превращения используется в качестве реагента. Это можно представить следующей схемой (показаны только исходные и конечные продукты):

$$E_1 + S_1 + C = E_1 + \begin{cases} C^* + P_1 \\ \text{или} \\ CP_1 \end{cases}$$

$$\left.\begin{matrix} C^* \\ \text{или} \\ CP_1 \end{matrix}\right\} + E_2 + S_2 = E_2 + P_2 + C$$

где E — фермент; S — субстрат; P — продукт реакции; C — специализированный субстрат.

Эта схема показывает, что функция специализированного субстрата C заключается в переносе реакционноспособного промежуточного продукта от одного ферментативного процесса к другому.

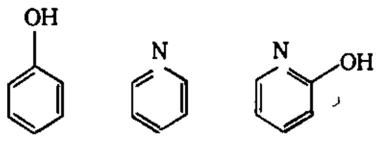
В каталитических свойствах ферментов определенную роль играют ионы металлов. Они могут быть: 1) ингибиторами (например, ионы Ag^{+}, Hg^{+}, Pb^{2+}); 2) активаторами, не участвующими непосредственно в акте катализа, но способствующими сорбции субстрата или взаимодействию субстрата с активным центром, или образованию четвертичной структуры фермента (четыре иона цинка стабилизируют структуру алкогольдегидрогеназы, состоящей из четырех субединиц); 3) активаторами, входящими в состав активных центров ферментов или в простетические группы и поэтому непосредственно участвующими в каталитических реакциях (например, в состав активного центра карбоксипептидазы А входит Zn^{2+}, лейцинаминопептидазы — Mn^{2+}, или Mg^{2+}, аскорбатоксидазы — Cu^{2+}, гидрогеназ — Fe^{2+}).

Вся система реактивных групп фермента имеет строго определенную конформацию. Небольшие изменения конформации активного центра объясняют возможность регулирования активности фермента. Субстрат может вызвать конформационные изменения, которые активируют фермент.

Опыт показывает, что механизм ферментативного катализа сводится к процессам нуклеофильного и электрофильного или общего кислотно-основного катализа. Трансферазы, гидролазы, изомеразы, лиазы и большая часть оксиредуктаз оказались кислотно-основными катализаторами.

Реакции, катализируемые ферментами, можно разделить на два класса: реакции, сводящиеся к переносу электронов; реакции, сопровождающиеся переносом и электронов, и протонов. Фермент обычно содержит кислотный и основной остатки. Высокая эффективность действия фермента часто объясняется одновременным действием этих групп. Например, можно предположить, что при ферментативном гидролизе эфиров происходит одновременно нуклеофильная атака на карбонильный атом углерода основной группой и передача протона к активному атому кислорода от кислотной группы. Такой «пуш-пульный» механизм является очень эффективным.

В гл. XIII, § 5 показано, что в реакции мутаротации глюкозы катализаторами являются фенол (*а*), пиридин (*б*) и 2-гидроксипиридин (*в*):



а *б* *в*

2-Оксипиридин более слабая кислота, чем фенол, и более слабое основание, чем пиридин. Однако 2-гидроксипиридин более активный катализатор, чем фенол и пиридин, так как действует по «пуш-пульному» механизму.

Тесный контакт активного центра фермента с субстратом приводит к образованию промежуточного соединеия, которое претер-

певает дальнейшие изменения с образованием конечного продукта по механизму внутримолекулярной реакции. В стерически выгодных условиях внутримолекулярные реакции протекают быстрее, чем соответствующие межмолекулярные превращения. Это может быть еще одной причиной высокой скорости ферментативных реакций.

Обычно продукт ферментативной реакции имеет иную структуру и меньшее сродство к активному центру, чем субстрат, поэтому фермент легко освобождается от конечных продуктов реакции. Однако в некоторых случаях продукты реакции ведут себя как конкурентные ингибиторы (см. гл. XV, § 3).

§ 2. Кинетика ферментативных реакций

Реакции с одним субстратом

Скорость ферментативных реакций обычно прямо пропорциональна концентрации фермента в первой степени. Характерно, что при заданной концентрации введенного фермента скорость реакции вначале линейно изменяется с концентрацией субстрата, а затем становится независимой от концентрации субстрата. Зависимость скорости реакции от концентрации субстрата показана на рис. 127, *а*.

Наблюдающуюся зависимость можно объяснить, если предположить, что процесс протекает в две стадии:

$$E + S \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} ES \qquad (а)$$

$$ES \xrightarrow{k_3} E + P \qquad (б)$$

где ES — комплекс; P — конечный продукт.

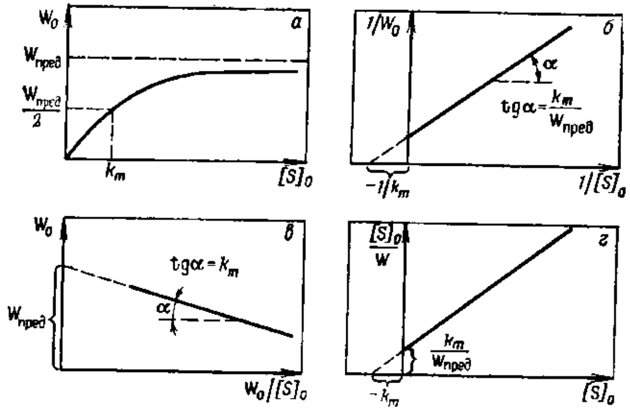


Рис. 127. Кривая зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата (*а*), соответствующая уравнению (I), и графические методы определения $w_{пред}$ и k_m (*б*, *в*, *г*).

Пользуясь принципом стационарности, можно записать

$$k_1 [E][S] - k_2 [ES] - k_3 [ES] = 0 \qquad (1)$$

Общая начальная концентрация фермента $[E]_0$ равна концентрации свободного фермента $[E]$ плюс концентрация комплекса $[ES]$, т. е.

$$[E]_0 = [E] + [ES] \qquad (2)$$

Подставляя значение $[E]$, найденное из выражения (2), в выражение (1) и решая полученное уравнение относительно $[ES]$, получим

$$[ES] = k_1 [E]_0 [S]/(k_2 + k_3 + k_1 [S]) \qquad (3)$$

Скорость образования конечного продукта P согласно принятой схеме

$$w = k_3 [ES] \qquad (4)$$

Подставляя в (4) выражение (3), находим

$$w = \frac{k_1 k_3 [E]_0 [S]}{k_2 + k_3 + k_1 [S]} = \frac{k_3 [E]_0 [S]}{k_m + [S]} \qquad (5)$$

Это уравнение было получено другими способами в 1903 г. Анри и в 1913 г. Михаэлисом и Ментен. Константу $k_m = (k_2 + k_3)/k_1$ называют *константой Михаэлиса*.

Из выражения (5) видно, что если $[S] \ll k_m$, то

$$w = k_3 [E]_0 [S]/k_m \qquad (6)$$

т. е. будет наблюдаться первый порядок реакции по субстрату.

Если $[S] \gg k_m$, то

$$w = k_3 [E]_0 \qquad (7)$$

Порядок реакции по субстрату в этом случае нулевой, а скорость реакции соответствует предельной (см. рис. 127, *а*).

Скорости различных ферментативных реакций удобно сравнивать при насыщении субстратом, т. е. при таких концентрациях субстрата, когда скорость реакции перестает зависеть от концентрации последнего.

Величина k_3 в выражении (7) имеет размерность t^{-1}. Эту величину часто называют числом оборотов, так как она показывает число молекул субстрата, превращаемых в продукт одним активным центром фермента в единицу времени. Однако применимость уравнения (5) для описания кинетики ферментативной реакции вовсе не означает, что справедлива рассмотренная схема. Легко можно показать, что и более сложные схемы протекания ферментативных реакций приводят к уравнению (5). В этих случаях константа k_3 не имеет того смысла, который ей придает реакция (*б*). В эту константу может входить ряд констант скоростей реакции более сложных схем, и тогда константа k_3 не сможет служить мерой числа оборотов.

К уравнению (5), как будет показано ниже, можно прийти и в случае реакций, которые протекают через два промежуточных комплекса по схеме

$$E + S \rightleftarrows ES \rightleftarrows ES' \longrightarrow E + P$$

а также (при некоторых упрощениях) и в случае реакций, в которых участвуют два субстрата.

Выражение (5) для начальной скорости w_0, когда $[S] = [S]_0$, можно переписать в виде

$$w_0 = \frac{k_3 [E]_0}{(k_m/[S]_0) + 1} \qquad (8)$$

Если $[S]_0 = k_m$, то

$$w_0 = k_3 [E]_0/2 \qquad (9)$$

т. е. константа Михаэлиса k_m численно равна той концентрации субстрата, при которой начальная скорость реакции равна половине предельной скорости, так как согласно (7) величина $k_3[E]_0$ соответствует предельной скорости.

Значения k_m и предельной скорости реакции, равной $k_3[E]_0$, находят обычно одним из трех способов, основанных на преобразовании выражения (8) к виду линейного уравнения. Обозначим для удобства величину $k_3[E]_0$ через $w_{пред}$. Тогда из уравнения (8) получим

$$\frac{1}{w_0} = \frac{1}{w_{пред}} + \frac{k_m}{w_{пред}} \frac{1}{[S]_0} \qquad (10)$$

Отсюда видно, что в координатах $1/w_0 - 1/[S]_0$ получится прямая (см. рис. 127). Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, будет равен $1/w_{пред}$, а тангенс угла наклона прямой равен $k_m/w_{пред}$. Таким образом легко и достаточно точно определяют две важные константы, характеризующие кинетику ферментативной реакции, $w_{пред}$ и k_m. Как видно из рис. 127, *б*, константу k_m можно определить и по отрицательному отрезку, отсекаемому на оси абсцисс, так как при $1/w_0 = 0$, $1/w = k_m/w_{пред}[S]_0$ или $-1/k_m = 1/[S]_0$.

Кроме того, выражение (8) можно переписать в виде

$$w_0 \left\{1 + \frac{k_m}{[S]_0}\right\} = w_{пред}$$

откуда

$$w_0 = w_{пред} - k_m (w_0/[S]_0) \qquad (11)$$

В координатах $w_0 - w_0/[S]_0$ получится прямая, с помощью которой легко определить $w_{пред}$ и k_m (рис. 127, *в*).

Умножая (10) на $[S]_0$, получим

$$\frac{[S]_0}{w_0} = \frac{k_m}{w_{пред}} + \frac{1}{w_{пред}[S]_0} \qquad (12)$$

Отсюда видно, что зависимость $[S]_0/w_0$ от $[S]_0$ является линейной (рис. 127, *г*).

Зная предельную скорость, по уравнению (9) можно рассчитать значение k_3 — константы скорости распада комплекса ES, а

зная k_m, рассчитать по выражению (3) стационарную концентрацию комплекса [ES]. Труднее найти константы k_1 и k_2. Для их определения необходимо экспериментально изучить кинетику процесса в широком интервале концентраций.

Применение метода стационарных концентраций для реакции, протекающей по схеме

$$E + S \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} ES \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} ES' \xrightarrow{k_5} E + P$$

приводит к уравнению

$$w_0 = w_{\text{эфф}}[S]_0/(k_{m,\text{ эфф}} + [S]_0) \qquad (13)$$

где

$$w_{\text{эфф}} = \frac{k_3k_5[E]_0}{k_3 + k_4 + k_5}; \qquad k_{m,\text{ эфф}} = \frac{k_2k_4 + k_2k_5 + k_3k_5}{k_1(k_3 + k_4 + k_5)}$$

Уравнение (13) формально аналогично уравнению (5), но смысл констант, входящих в него, иной. Поэтому, пользуясь уравнением (5), нельзя сказать, как же в действительности протекает процесс — образуется конечный продукт из первого возникшего промежуточного соединения или реакция протекает с образованием ряда промежуточных продуктов. Примером реакции, протекающей через два промежуточных комплекса, является реакция, катализируемая пероксидазой. Бурый фермент сначала приобретает зеленую окраску (образуется ES), а затем становится красным (образуется ES').

Реакции с двумя субстратами

Многие ферментативные реакции протекают с участием двух субстратов. В простейшем случае катализатор, образуя с субстратом S_1 промежуточный комплекс, активирует только субстрат S_1

$$E + S_1 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} ES_1$$

Продукт же реакции возникает в результате взаимодействия комплекса со вторым субстратом

$$ES_1 + S_2 \xrightarrow{k_3} E + P$$

Для этой кинетической схемы характерно, что процесс распада комплекса является бимолекулярным. Применяя условия стационарности, для стационарной начальной концентрации получим выражение, отличающееся от ранее найденного (3) тем, что в него входит начальная концентрация субстрата $[S]_0$ и вместо константы k_3 — величина $k'_3[S_2]$, т. е.

$$[ES_1] = \frac{k_1[S_1]_0[E]_0}{k_2 + k'_3[S_2]_0 + k_1[S_1]_0} \qquad (14)$$

Начальная скорость реакции будет равна

$$w_0 = k'_3[ES_1][S_2]_0 = \frac{k_1k'_3[S_1]_0[S_2]_0[E]_0}{k_2 + k'_3[S_2]_0 + k_1[S_1]_0} \qquad (15)$$

Обычно изучают зависимость начальных скоростей от исходных концентраций каждого из компонентов при постоянной концентрации другого участника реакции. Если постоянной поддерживается концентрация $[S_2] = c_2$, то уравнение (15) легко преобразуется к виду

$$w_0 = \frac{w'_{\text{эфф}}[S_1]_0}{[S_1]_0 + k'_{m,\text{ эфф}}} \qquad (16)$$

где

$$w'_{\text{эфф}} = k'_3[E]_0c_2 \qquad (17)$$

$$k'_{m,\text{ эфф}} = \frac{k_2 + k'_3c_2}{k_1} = k_{S_1} + \frac{k'_3}{k_1}c_2 \qquad (18)$$

$$k_{S_1} = \frac{k_2}{k_1}$$

Константа k_{S_1} — субстратная константа.

Задавая несколько значений концентраций c_2, легко найти графическим методом, рассмотренным ранее, эффективные значения константы Михаэлиса и величину $w'_{\text{эфф}}$.

Подставляя значение константы k'_3 согласно (17) в выражение (18), получим

$$k'_{m,\text{ эфф}} = k_{S_1} + \frac{w'_{\text{эфф}}}{k_1[E]_0} \qquad (19)$$

Графическим путем, строя прямую $k'_{m,\text{ эфф}} = f(c_2)$, согласно уравнению (18) по отрезку, отсекаемому на оси ординат, находят значение k_{S_1}, а по тангенсу угла наклона прямой — k_1, зная которую можно найти $k_2 = k_{S_1}k_1$. Таким образом, кинетический анализ двухсубстратных реакций оказывается более полным, чем односубстратных, где определение k_2 и k_1 методом стационарного приближения невозможно.

Если постоянная концентрация первого компонента $[S_1]_0 = c_1$, то уравнение начальной скорости реакции имеет вид

$$w_0 = w''_{\text{эфф}}[S_2]_0/([S_2]_0 + k''_{m,\text{ эфф}}) \qquad (20)$$

где

$$w''_{\text{эфф}} = k_1[E]_0c_1 \qquad (21)$$

и

$$k''_{m,\text{ эфф}} = (k_2 - k_1c_1)/k'_3 \qquad (22)$$

В этом случае, определив $k''_{m,\text{ эфф}}$ для разных концентраций c_1, можно найти все константы, характеризующие двухсубстратную реакцию, протекающую по приведенной выше схеме.

Если $k'_3[S_2]_0 \ll k_2$, т. е. концентрация комплекса близка к равновесной, то, пренебрегая малой величиной в знаменателе выражения (15), получим

$$w_0 = \frac{k'_3[S_1]_0[E]_0}{k_{S_1} + [S_1]_0}[S_2]_0 \qquad (23)$$

Реакция в этом случае имеет первый порядок по субстрату S_2 и переменный порядок по субстрату S_1.

Фермент может образовывать комплексы с обоими субстратами. Наиболее интересным является случай, когда фермент образует комплексы ES_1, ES_2 и комплекс ES_1S_2, в котором и происходит каталитическое превращение субстратов с образованием конечных продуктов. Применение метода стационарных концентраций в этом случае приводит к очень громоздкому уравнению, мало удобному для выявления общих закономерностей. Более простые выражения получаются, когда скорости распада промежуточных соединений настолько малы, что концентрации промежуточных соединений оказываются близкими к равновесным, получающимся в отсутствие реакции распада промежуточных соединений.

В этом случае при условии, что $[E]_0 \ll [S_1]_0$ и $[E]_0 \ll [S_2]_0$, уравнения материальных балансов запишутся следующим образом:

$$[S_1] \approx [S_1]_0; \quad [S_2] \approx [S_2]_0; \quad [E] = [E]_0 - [ES_1] - [ES_2] - [ES_1S_2] \tag{24}$$

Константы равновесия нижеследующих реакций имеют вид

$$E + S_1 \rightleftarrows ES_1; \qquad K_{S_1} = \frac{[E][S_1]_0}{[ES_1]} \tag{25}$$

$$E + S_2 \rightleftarrows ES_2; \qquad K_{S_2} = \frac{[E][S_2]_0}{[ES_2]} \tag{26}$$

$$ES_2 + S_1 \rightleftarrows ES_2S_1; \qquad K_{S_2S_1} = \alpha_1 K_{S_1} = \frac{[ES_2][S_1]_0}{[ES_1S_2]} \tag{27}$$

$$ES_1 + S_2 \rightleftarrows ES_1S_2; \qquad K_{S_1S_2} = \alpha_2 K_{S_2} = \frac{[ES_1][S_2]_0}{[ES_1S_2]} \tag{28}$$

Множители α_1 и α_2 отражают изменение сродства к отмеченному индексом субстрату под влиянием присоединения другого субстрата к ферменту E.

Из четырех написанных констант равновесия независимы только три, так как легко показать, что $K_{S_1}K_{S_1S_2} = K_{S_2}K_{S_2S_1}$. Принимая для простоты, что $\alpha_2 = \alpha_1 = \alpha$, из выражения (28) и (27) находим

$$[ES_1] = \frac{\alpha K_{S_2}[ES_1S_2]}{[S_2]_0} \tag{29}$$

$$[ES_2] = \frac{\alpha K_{S_1}[ES_1S_2]}{[S_1]_0} \tag{30}$$

Из выражений (25) и (29) получаем

$$[E] = \frac{K_{S_1}[ES_1]}{[S_1]_0} = \frac{\alpha K_{S_1}K_{S_2}[ES_1S_2]}{[S_1]_0[S_2]_0} \tag{31}$$

Подставляя в выражение (24) выражения (29), (30), (31) и решая полученное уравнение относительно $[ES_1S_2]$, находим

$$[ES_1S_2] = \frac{[E]_0[S_1]_0[S_2]_0}{\alpha K_{S_1}K_{S_2} + \alpha K_{S_1}[S_2]_0 + \alpha K_{S_2}[S_1]_0 + [S_1]_0[S_2]_0} \tag{32}$$

При сделанном выше предположении, что устанавливается равновесие между исходными веществами и комплексами, концентрации которых близки к равновесным, получающимся в отсутствие реакции распада промежуточных соединений, скорость реакции лимитируется необратимой стадией распада комплекса ES_1S_2 с образованием конечных продуктов, т. е.

$$w_0 = k[ES_1S_2] \tag{33}$$

где k — константа скорости распада комплекса ES_1S_2.

Подставляя в (33) выражение (32), а также учитывая, что $\alpha K_{S_1} = K_{S_2S_1}$ и $\alpha K_{S_2} = K_{S_1S_2}$, получим

$$w_0 = \frac{k[E]_0[S_1]_0[S_2]_0}{K_{S_1}K_{S_1S_2} + K_{S_1S_2}[S_1]_0 + K_{S_2S_1}[S_2]_0 + [S_1]_0[S_2]_0} \tag{34}$$

Разделив числитель и знаменатель уравнения (34) на $K_{S_1S_2} + [S_2]_0$, находим

$$w_0 = w_{эфф}[S_1]_0/(k_{m,\,эфф} + [S_1]_0) \tag{35}$$

где

$$w_{эфф} = k'[E]_0[S_2]_0/(K_{S_1S_2} + [S_2]_0) \tag{36}$$

и

$$k_{m,\,эфф} = (K_{S_1}K_{S_1S_2} + K_{S_2S_1}[S_2]_0)/(K_{S_1S_2} + [S_2]_0) \tag{37}$$

Как видно из выражений (36) и (37), $w_{эфф}$ и $k_{m,\,эфф}$ зависят от концентрации второго субстрата. Если принять, что $[S_2] = c_2$ (где c_2 — постоянная величина), то выражение (35) становится аналогичным выражению (5): если $[S_2]_0 \gg K_{S_1S_2}$, то $w_{эфф} = k'[E]_0 = w_{пред}$, $k_{m,\,эфф} \approx K_{S_2S_1}$, а если $[S_2] \ll K_{S_1S_2}$, то $w_{эфф} = k'[E_1]_0[S_2]_0/K_{S_1S_2}$ и $k_{m,\,эфф} \approx K_{S_1}$.

Следовательно, подбирая соответствующие постоянные концентрации $[S_2]_0$, можно ранее описанными методами найти k', $K_{S_2S_1}$ и K_{S_1}, а при постоянных концентрациях $[S_1]_0$ и переменных $[S_2]_0$ можно определить $K_{S_1S_2}$ и K_{S_2}, т. е. найти все константы, входящие в уравнение (34).

Если присоединение одного субстрата к катализатору не влияет на сродство к другому, т. е. если $K_{S_1} = K_{S_2S_1}$ и $K_{S_2} = K_{S_1S_2}$, уравнение (34) может быть записано в виде

$$w_0 = k'[E]_0 \frac{[S_1]_0}{K_{S_1} + [S_1]_0} \frac{[S_2]}{K_{S_2} + [S_2]_0} \tag{38}$$

В случае превращения двух молекул одного субстрата

$$S_1 = S_2 = S; \qquad K_{S_2} = K_S \quad и \quad K_{S_1S_2} = K_{S_2S_1} = K_{S_2}$$

и уравнение (34) переходит в уравнение

$$w_0 = \frac{k'[E]_0[S]_0^2}{K_SK_{S_2} + 2K_{S_2}[S]_0 + [S]_0^2} \tag{39}$$

Если присоединение одной молекулы субстрата не влияет на сродство к другой, то $K_S = K_{S_2}$, и выражение (39) переходит в уравнение

$$w_0 = k' [E_0] \left\{ \frac{[S]_0}{k_m + [S]_0} \right\}^2 \qquad (40)$$

где $k_m = K_S$.

Это выражение отличается от выражения (5) тем, что один из сомножителей его стоит в квадрате.

Присоединение первой молекулы субстрата к ферменту может сильно понизить его сродство ко второй молекуле субстрата. В этом случае константа диссоциации K_{S_2} будет больше, чем константа K_S. При этом в области начальной концентрации субстрата может оказаться, что $K_{S_2}K_S \gg K_{S_2}[S]_0$ и тогда уравнение (39) приобретает вид

$$w_0 = k' [E]_0 [S]_0^2 / (K_S K_{S_2} + [S]_0^2) \qquad (41)$$

Как видно из уравнения (41), порядок реакции по субстрату изменяется от нулевого до второго. Если же $K_S K_{S_2} \ll K_{S_2}[S]_0$, то пренебрегая малой величиной в знаменателе, получим уравнение, аналогичное уравнению (5):

$$w_0 = k' [E]_0 [S]_0 / (2K_{S_2} + [S]_0) \qquad (42)$$

Интересно отметить, что уравнение (42) описывает кинетику многих двухсубстратных реакций.

Зависимости скорости ферментативных реакций от температуры

Кривая зависимости скорости ферментативных реакций от температуры обычно проходит через максимум. Температура, при которой скорость реакции становится максимальной, называется оптимальной температурой. При температурах 35 °С и выше наблюдается дезактивация ферментов. Из уравнения (5) видно, что зависимость скорости реакции от температуры имеет сложный характер. Если скорость реакции подчиняется уравнению (7), зависимость скорости реакции от температуры подчиняется уравнению Аррениуса.

При низких концентрациях субстрата, если $k_3 \gg k_2$, уравнение (5) переходит в уравнение

$$w = k_1 [E]_0 [S] \qquad (43)$$

и, следовательно, зависимость скорости реакции от температуры также будет подчиняться уравнению Аррениуса, а энергия активации будет относиться к k_1.

Если при малой концентрации субстрата $k_2 \gg k_3$, то из уравнения (5) получаем

$$w = \frac{k_1 k_3}{k_2} [E]_0 [S] \qquad (44)$$

и энергия активации E, полученная из зависимости $\lg w$ от $1/T$, будет равна

$$E = E_1 + E_3 - E_2 \qquad (45)$$

где E_1, E_3 и E_2 — энергия активации соответствующих элементарных реакций.

Величина k_3 характеризует *активность фермента* как катализатора. За условную единицу количества фермента Е (*ферментную единицу*) принимают такое количество, которое необходимо для превращения одного микромоля субстрата в 1 мин при стандартных условиях, температуре 25 °С, оптимумо pH и при субстратном насыщении. Согласно этому определению количество Е находят по предельной начальной скорости превращения субстрата. Концентрацию фермента выражают в числе ферментных единиц на 1 мл раствора, а *удельную активность* — в числе ферментных единиц на 1 мл белка. Удельная активность для недостаточно очищенных препаратов дает нижний предел активности. Сравнение удельных активностей двух произвольных ферментов с различной молекулярной массой не отражает их истинных каталитических свойств.

Молекулярной активностью фермента называют величину, показывающую число молей субстрата, превращаемых за одну минуту одной молекулой фермента в условиях субстратного насыщения. Она равна числу ферментных единиц в одном микромоле фермента. Молекулярную активность можно определить только для достаточно чистых ферментов. Когда субстрат является полимером или веществом со многими превращаемыми связями, вместо числа молекул субстрата учитывают число связей, превращаемых ферментом.

Как видно из рассмотренных уравнений кинетики, предельная скорость ферментативной реакции часто имеет смысл эффективной. В выражение этой величины входят сложные соотношения констант скоростей отдельных процессов, поэтому экспериментальные значения предельной скорости не позволяют судить о скорости элементарного процесса, а характеризуют некоторый сложный процесс.

В заключение надо отметить, что рассмотренные в этом параграфе уравнения кинетики ферментативных реакций (а также уравнения кинетики ингибирования ферментативных реакций, приведенные в § 3), дают упрощенную картину явлений, так как описывают протекание процесса в модельных кинетических установках (*in vitro*). Ферментативные реакции в живых системах (*in vivo*) протекают в потоке (в открытых системах), поэтому описываются другими уравнениями (см. описание кинетики химических реакций в потоке).

§ 3. Ингибирование ферментативных реакций

Вещества, понижающие активность фермента, называются *ингибиторами*. В тех случаях, когда строение молекулы ингибитора близко к строению молекулы субстрата, понижение активности фермента может происходить за счет того, что молекулы ингибитора присоединяются к каталитическому или к адсорбционному центру. Поэтому иногда в качестве ингибитора выступает конечный продукт реакции. Существуют ингибиторы, имеющие совсем

отличное строение от строения субстрата. Присоединение их к молекуле фермента происходит вне активного центра, но тоже приводит к уменьшению активности фермента. Такое присоединение вещества носит название *аллостерического* (от греческого слова «аллос» — иной).

Иногда ингибирование ферментов наблюдается при адсорбции на мембранах или при контакте с другими белками. Например, соединения ртути(II) образуют очень прочные комплексы с сульфогидрильными группами, и поэтому необратимо ингибируют многие ферменты, в которых сульфогидрильные группы важны для катализа.

Некоторые низкомолекулярные вещества, проникая к каталитическому центру, образуют с ним прочные комплексы (как, например, цианиды или сероводород с медью или железом) или изменяют природу активных групп (восстанавливают сульфогидрильные группы). Таких примеров можно привести много. Соли тяжелых металлов (Ag, Cu, Pb, Hg) необратимо ингибируют ферменты, благодаря способности образовывать прочные комплексы с основаниями или нуклеофилами.

Специфичность фермента к ингибированию менее выражена, чем его субстратная специфичность. Исследование ингибирующего действия различных веществ позволяет в ряде случаев разобраться в природе и строении каталитических и адсорбционных центров ферментов.

Общую схему протекания ферментативной реакции с участием одного субстрата S в присутствии ингибитора I можно записать в следующем виде:

$$E + S \rightleftarrows ES \xrightarrow{k_3} \sum P_i + E$$
$$E + I \rightleftarrows EI$$
$$EI + S \rightleftarrows EIS \xrightarrow{\beta k_3} \sum P_i + E$$
$$ES + I \rightleftarrows ESI \xrightarrow{\beta k_3} \sum P_i + E$$

Каждое равновесие характеризуется соответствующими константами равновесия K_I, K_S, K_{IS} и K_{SI}. Образование комплекса EIS связано в присоединением ингибитора и субстрата к разным частям молекулы белка, поэтому двойные комплексы EIS и ESI одинаковы. Константы диссоциации K_{IS} и K_{SI} численно различаются, так как при диссоциации образуются разные продукты EI и I в первом случае и ES и I во втором. Коэффициент β характеризует изменение константы скорости распада комплекса ES в присутствии ингибитора.

Допустим, что начальные концентрации субстрата $[S]_0$ и ингибитора $[I]_0$ много больше, чем концентрация фермента $[E]_0$. Будем рассматривать процесс, предполагая, что скорости реакций образования конечных продуктов малы, т. е. концентрации всех промежуточных продуктов равны равновесным. Тогда $[S] \approx [S]_0$, $[I] \approx [I]_0$ и $[E] = [E]_0 - [ES] - [EI] - [EIS]$.

Рассматриваемая схема в плане образования разных комплексов совпадает со схемой реакции с участием двух субстратов, рассмотренной в § 2. Поэтому, если принять, что $S_1 = S$, $S_2 = I$, $ES_1S_2 = ESI$, то концентрации комплексов ES и EIS легко найти по аналогии с выражениями (25) и (32).

Согласно рассматриваемой схеме скорость реакции

$$w_1 = k_3[ES] + \beta k_3[EIS] \qquad (46)$$

Подставляя в (46) концентрации промежуточных продуктов, найденных из выражений (25) и (32) после соответствующей замены в них символов, а также замены символов констант диссоциации K_{SI}, K_{IS} комплекса ESI обозначением αK_S и αK_I, получим

$$w_1 = k_3[E]_0 \frac{[S]_0\{\alpha K_I + \beta[I]_0\}}{[S]_0[I]_0 + \alpha\{K_I[S]_0 + k_3[I]_0 + k_3K_I\}} = w_{эфф}\frac{[S]_0}{[S]_0 + k_{m,\,эфф}} \qquad (47)$$

где

$$w_{эфф} = k_3[E]_0\frac{\alpha K_I + \beta[I]_0}{\alpha K_I + [I]_0} = w_{пред}\frac{\alpha K_I + \beta[I]_0}{\alpha K_I + [I]_0} \qquad (48)$$

$$k_{m,\,эфф} = K_S\frac{\alpha\{K_I + [I]_0\}}{\alpha K_I + [I]_0} = K_S\frac{K_I + [I]_0}{K_I + (1/\alpha)[I]_0} \qquad (49)$$

Константа α характеризует изменение сродства фермента к одному из компонентов под влиянием другого. Если сродство не изменяется, то $\alpha = 1$, если комплекс EIS не образуется, то $\alpha = \infty$.

Относительное торможение реакции при данной концентрации ингибитора равно

$$\frac{w_0 - w_1}{w_0} = \frac{[I]_0\{[S]_0(1-\beta) + K_S(\alpha-\beta)\}}{[I]_0\{[S]_0 - \alpha K_S\} + \alpha K_I\{[S]_0 + K_S\}} \qquad (50)$$

где w_0 — скорость реакции в отсутствие ингибитора.

Уравнение (47) похоже на уравнение Михаэлиса — Ментена (5). Если комплексы ES и EI образуются, а комплекс EIS не образуется совсем (полная диссоциация EIS, $\alpha = \infty$), то, как видно из выражений (48) и (49), в этом случае

$$w_{эфф} = k_3[E]_0 = w_{пред} \qquad (51)$$

$$k_{m,\,эфф} = K_S\left\{1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right\} \qquad (52)$$

Этот случай реализуется тогда, когда ингибитор является химическим аналогом субстрата S, не способным претерпевать каталитическое превращение, но занимающим активное место в молекуле фермента. Такое торможение ферментативной реакции называется *конкурентным ингибированием*. Как видно из выражений (51) и (52), при конкурентном ингибировании предельная скорость реакции оказывается постоянной величиной, равной $w_{пред}$, а константа $k_{m,\,эфф}$ зависит от концентрации ингибитора. Константу ингибирования K_I можно найти, пользуясь уравнением (52)

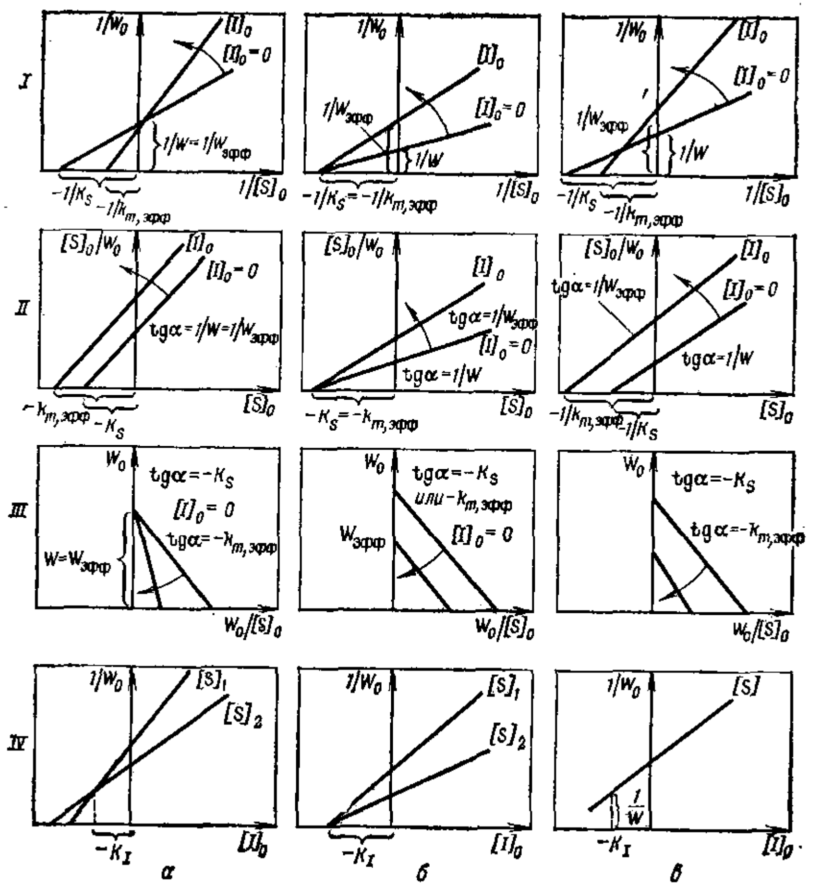


Рис. 128. Графическое определение K_S, K_I и эффективных параметров $w_{эфф}$ и $k_{эфф}$ ферментативной реакции в присутствии ингибиторов:

а — конкурентное ингибирование; *б* — неконкурентное ингибирование; *в* — смешанное ингибирование. (Стрелкой показано направление увеличения концентрации ингибитора, начиная с $[I] = 0$.)

или графически, как это показано на рис. 128, *а* (I, II, III, IV).

Относительное торможение в присутствии конкурентного ингибитора равно

$$\frac{w_0 - w_1}{w_0} = \frac{[I]_0}{[I]_0 K_I \{1 + [S]_0/K_S\}} \tag{53}$$

Если кроме комплексов ES и EI образуется комплекс EIS и скорости распада комплексов ES и EIS одинаковы, т. е. $\beta = 1$, а α имеет произвольное значение, то такое торможение называется *частичным конкурентным ингибированием*.

Из выражений (48) и (49) для этого случая получаем, что предельная скорость остается постоянной

$$w_{эфф} = k_3 [E]_0 = w_{пред} \tag{54}$$

а эффективная константа Михаэлиса

$$k_{m,\,эфф} = K_S \frac{\alpha [I]_0 + \alpha K_I}{[I]_0 + \alpha K_I} \tag{55}$$

Относительное торможение при этом, как видно из (50), равно

$$\frac{w_0 - w_1}{w_0} = \frac{[I]_0 (\alpha - 1)}{[I]_0\left(\alpha + \frac{[S]_0}{K_S}\right) + \alpha K_I\left(1 + \frac{[S]_0}{K_S}\right)} \tag{56}$$

Эти соотношения сохраняются для стационарной, а не равновесной концентрации комплекса ES. В этом случае, во все уравнения вместо субстратной константы k_3 входит константа Михаэлиса k_m.

Если аллостерическое присоединение ингибитора снижает активность фермента, но не изменяет его сродство к субстрату; т. е. если образуется малоактивный комплекс EIS, то такое торможение ферментативной реакции называется *неконкурентным ингибированием*. Такой термин возник потому, что образование комплекса EIS обусловлено присоединением ингибитора и субстрата к разным частям молекулы белка. При этом отсутствует конкуренция за обладание активными центрами фермента, а каталитическая активность фермента из-за малой активности комплекса EIS понижается.

Когда образуется неактивный комплекс EIS, торможение будет наибольшим, при этом $\beta = 0$. Торможение будет частичным, если $0 < \beta < 1$. В этих случаях часть фермента образует комплексы ES и EI, а другая часть образует или неактивный, или малоактивный комплекс EIS. Если $\alpha = 1$ и $\beta = 0$, выражение (48) приобретает вид

$$w_{эфф} = k_3 [E]_0 \frac{K_I}{K_I + [I]_0} = w_{пред} \frac{K_I}{K_I + [I]_0} \tag{57}$$

По этой формуле можно вычислить константу ингибирования K_I. Относительное торможение для этого случая, как видно из (50), будет иметь вид

$$\frac{w_0 - w_1}{w_0} = \frac{[I]_0}{[I]_0 + K_I} \tag{58}$$

Эффективная константа Михаэлиса, как видно из выражения (49), будет равна

$$k_{m,\,эфф} = K_S \tag{59}$$

т. е. не будет зависеть от концентрации ингибитора. Графические способы определения констант при неконкурентном ингибировании показаны на рис. 128, *б* (I, II, III).

Если $\alpha = 1$, а $0 < \beta < 1$, наблюдается неконкурентное частичное ингибирование. Из выражения (48) для этого случая получаем

$$w_{эфф} = w_{пред} \frac{K_I + \beta [I]_0}{K_I + [I]_0} \tag{60}$$

а из выражения (49)

$$k_{m,\text{эфф}} = K_S \tag{61}$$

Относительное торможение при этом, как видно из выражения (50), равно

$$\frac{w_0 - w_I}{w_0} = (1 - \beta)\frac{[I]_0}{[I]_0 + K_I} \tag{62}$$

Графическое определение константы ингибирования приведено на рис. 128, *б* (IV).

Если $\alpha \neq 1$ и $\beta \neq 1$, то эффективная предельная скорость $w_{\text{эфф}}$ и константа Михаэлиса определяются уравнениями (48) и (49). Процесс ингибирования фермента при этих условиях называется *смешанным ингибированием*. Смешанным ингибированием называется и процесс, в котором $\beta = 0$, а $\alpha > 1$. В ходе такого процесса возникает неактивный комплекс EIS и, кроме того, ингибитор понижает сродство катализатора к субстрату. Для этого случая выражения (48) и (49) приобретают вид

$$w_{\text{эфф}} = w_{\text{пред}}\frac{\alpha K_I}{\alpha K_I + [I]_0} = \frac{w_{\text{пред}}}{1 + ([I]_0/\alpha K_I)} \tag{63}$$

Графические способы нахождения констант для процессов со смешенным ингибированием приведены на рис. 128, *в* (I, II, III, IV).

Отличие смешанного ингибирования от неконкурентного заключается только в изменении сродства к одному из компонентов, т. е. все отличие заключается в числовом значении α. При неконкурентном ингибировании, как мы видели, $\alpha = 1$, а при смешанном $\alpha \neq 1$.

Иногда в односубстратной реакции наблюдается прохождение скорости реакции через максимум. Это явление может быть объяснено как *самоингибирование* (ингибитором является субстрат). Этот процесс можно описать, если в уравнении (47) для односубстратной реакции положить $K_{SS} = K_S$ и, следовательно, $\alpha = 1$, $\beta = 0$. Так как w_I при этом равно w_0, уравнение (47) переходит в уравнение

$$w_0 = \frac{k_3[E]_0}{\left(1 + \frac{[S]_0}{K_S}\right)\left(1 + \frac{K_S}{[S]_0}\right)} = \frac{k_3[E]_0}{2 + \frac{[S]_0}{K_S} + \frac{K_S}{[S]_0}} \tag{64}$$

Таким образом, прохождение кривой зависимости скорости односубстратной реакции от концентрации субстрата через максимум указывает на неконкурентное самоингибирование.

При рассмотрении кинетики ферментативных реакций и кинетики этих реакций в присутствии ингибиторов предполагалось, что активные центры ферментов ведут себя независимо друг от друга. Это справедливо в тех случаях, когда молекула фермента имеет один активный центр. Если у фермента несколько активных центров, присутствие в одном центре связанной молекулы субстрата или ингибитора (или активатора) может изменить способность к связыванию и, следовательно, каталитическую активность другого центра и в этой молекуле (*кооперативный эффект*). Описание кинетики процессов, происходящих в многоцентровых молекулах ферментов, в которых наблюдаются «кооперативные» взаимодействия центров, очень сложная задача. Такие ферменты иногда называют *аллостерическими ферментами*.

К многоцентровым белкам относится гемоглобин. Его молекула состоит из четырех полипептидных цепей двух типов и четырех функционально активных остатков гема, содержащих железо. В глицеральдегидфосфатдегидрогеназе на активную нативную молекулу фермента приходится четыре идентичные полипептидные цепи и четыре центра для связывания субстрата и фермента. Для таких регуляторных многоцентровых ферментов зависимости скорости реакции от концентрации субстрата, ингибитора или активатора не совпадают с зависимостями, рассмотренными выше. Скорость реакции в этих случаях сильнее зависит от концентрации субстрата, ингибитора или активатора. Зависимость скорости реакции от концентрации субстрата для такого типа ферментов часто выражается *s*-образной кривой. Молекулы, стехиометрически несходные с субстратом, могут выступать не только в роли ингибиторов ферментативного катализа, но и в роли активаторов, поэтому их часто называют *эффекторами*.

ГЛАВА XVI

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Реакция соединения одинаковых молекул (мономеров) с образованием соединения большой молекулярной массы, протекающая без изменения элементного состава реагирующих веществ, называется *полимеризацией* (или *гомополимеризацией*). Аналогичная реакция соединения разных молекул называется *сополимеризацией*.

Реакция соединения нескольких молекул, сопровождающаяся отщеплением простейших низкомолекулярных соединений (воды, аммиака, хлористого водорода и др.) и приводящая к образованию высокомолекулярного соединения, называется *поликонденсацией*. При этом реагирующие молекулы должны содержать не меньше двух функциональных групп (OH, COOH, Cl, NH_2 и т. п.). Элементный состав конденсационного полимера отличается от элементного состава мономера.

Как и всякая химическая реакция, реакция образования полимеров идет в результате разрыва одних связей и образования других. Разрыв связей, как мы уже видели, может быть гетеролитическим (образуются ионы) или гомолитическим (образуются

свободные радикалы). Реакции полимеризации классифицируют на радикальные, ионные, ионно-координационные, ступенчатые, с раскрытием циклов, реакции поликонденсации.

§ 1. Радикальная полимеризация

Примерами реакций радикальной полимеризации являются реакции полимеризации этилена под высоким давлением и полимеризации стирола.

Исходные молекулы являются валентно-насыщенными соединениями. Для того чтобы молекулы стали реакционноспособными, необходимо возникновение свободных валентностей. Разрыв связей под действием тепла возможен только при высоких температурах, но при этом вследствие термической нестабильности полимер часто существовать не может. Поэтому обычно реакцию образования радикалов осуществляют, применяя фотохимическое, радиационно-химическое, электрохимическое воздействие на систему или вводя в систему малоустойчивые вещества (инициаторы), образующие свободные радикалы. В качестве инициаторов часто используют пероксиды и азосоединения, например, бензоилпероксид, азоизобутиронитрил.

Процесс инициированной полимеризации начинается с присоединения к молекуле мономера свободного радикала, возникающего в результате распада инициатора. Растущая полимерная цепочка на одном конце все время содержит этот радикал.

Реакцию радикальной полимеризации можно изобразить следующей схемой:

$$\left.\begin{array}{lr} \text{Инициатор} \longrightarrow \dot{R}_1 & \text{(а)} \\ \dot{R}_1 + M \longrightarrow \dot{R}_2 & \text{(б)} \end{array}\right\} \text{Инициирование}$$

$$\left.\begin{array}{lr} \dot{R}_2 + M \longrightarrow \dot{R}_3 & \\ \cdots\cdots\cdots & \text{(в)} \\ \dot{R}_{n-1} + M \longrightarrow \dot{R}_n & \end{array}\right\} \text{Реакция роста цепи}$$

$$\left.\begin{array}{lr} \dot{R}_n + \dot{R}_m \longrightarrow M_{n+m} & \text{(г)} \\ \dot{R}_n + \dot{R}_n \longrightarrow M_n + B & \text{(д)} \end{array}\right\} \text{Реакция обрыва цепи}$$

где M — молекула мономера; $\dot{R}_n$ — радикал, состоящий из радикала $\dot{R}_1$ с присоединенной к нему цепочкой $n-1$ мономерных молекул.

Скорость реакции инициирования (а) (образования радикала $R_1\cdot$) обозначим $w_и$. Константы скоростей всех реакций роста цепи будем для простоты считать одинаковыми и равными $k_р$. Так как процесс радикальной полимеризации обычно протекает в газе под давлением или в жидкой фазе, преобладающим является квадратичный обрыв цепей. Обрыв цепей, как показано на схеме, может осуществляться двумя способами: путем рекомбинации (г) и путем диспропорционирования свободных радикалов (д), когда происходит передача атома от одного свободного радикала к другому,

приводящая к образованию двух валентно-насыщенных молекул. При этом у частицы, отдающей атом, возникает двойная связь. В реакции обрыва могут участвовать любые радикалы (которые могут быть и одинаковой длины). Константу скорости обрыва обозначим $k_о$.

Применяя метод стационарных концентраций к скоростям возникновения и гибели первого радикала, получим уравнение

$$w_и - k_р[\dot{R}_1][M] - k_о[\dot{R}_1]\{[\dot{R}_1] + [\dot{R}_2] + \ldots\} = 0$$

Принимая во внимание, что $w_и = k_и[I]$ ([I] — концентрация инициатора), находим

$$k_и[I] - k_р[\dot{R}_1][M] - k_о[\dot{R}_1]\sum_{n=1}^{\infty}[\dot{R}_n] = 0 \qquad (1)$$

Аналогично для $\dot{R}_2$ получим выражение

$$k_р[\dot{R}_1][M] - k_р[\dot{R}_2][M] - k_о[\dot{R}_2]\sum_{n=1}^{\infty}[\dot{R}_n] = 0 \qquad (2)$$

и для радикала $\dot{R}_n$

$$k_р[\dot{R}_{n-1}][M] - k_р[\dot{R}_n][M] - k_о[\dot{R}_n]\sum_{n=1}^{\infty}[\dot{R}_n] = \qquad (3)$$

Складывая все эти уравнения, получим

$$k_и[I] - k_о\left(\sum_{n=1}^{\infty}[\dot{R}_n]\right)^2 = 0 \qquad (4)$$

Из этого уравнения находим

$$\sum_{n=1}^{\infty}[\dot{R}_n] = (k_и[I]/k_о)^{1/2} \qquad (5)$$

Скорость расходования мономера, как видно из схемы, равна

$$-\partial[M]/\partial t = k_р[M]\sum_{n=1}^{\infty}[\dot{R}_n] \qquad (6)$$

Подставляя в (6) выражение (5), получим

$$-\partial[M]/\partial t = k_р(k_и[I]/k_о)^{1/2}[M] \qquad (7)$$

Это уравнение описывает кинетику процесса газофазной полимеризации стирола.

Если инициирование осуществляется по реакции второго порядка, то

$$w_и = k_и[I][M] \qquad (8)$$

Легко увидеть, что скорость полимеризации

$$-\partial(M)/\partial t = k_р(k_и[I]/k_о)^{1/2}[M]^{3/2} \qquad (9)$$

Этому уравнению подчиняется кинетика реакции полимеризации стирола, инициируемая пероксидом бензоила.

При фотохимическом инициировании

$$w_и = I \qquad (10)$$

где I — интенсивность поглощенного света [в квант/(моль·с)].

Тогда скорость полимеризации равна

$$-\partial[M]/\partial t = k_p \left(\frac{I}{k_o}\right)^{1/2} [M] \qquad (11)$$

Фотохимическое инициирование часто используют для нахождения величины k_o, применяя метод прерывистого освещения. Обрыв цепи можно вызвать, если вводить в систему некоторые валентно-насыщенные соединения. Они реагируют с активными свободными радикалами, ведущими процесс, и образуют радикалы, не способные продолжать реакционную полимерную цепь. Такие соединения называются *ингибиторами* цепных реакций. Определяя скорость расходования ингибитора, можно найти константу скорости реакции инициирования полимеризации. Располагая значениями констант $k_и$ и k_o, по уравнениям (7), (9) и (11) можно найти константу скорости роста цепи k_p.

Процесс полимеризации осложняется *реакциями передачи цепи*. Реакция передачи цепи состоит в передаче свободной валентности от растущей полимерной цепи молекулам мономера, растворителя или какой-либо примеси. Если реакционная способность возникающих таким образом радикалов мало отличается от реакционной способности первоначальных радикалов, то скорость процесса почти не изменяется, но происходит снижение молекулярной массы образовавшегося полимера.

Реакции обрыва и передачи цепи широко используются для предотвращения полимеризации мономеров при их хранении. Для этого к мономерам добавляют ингибиторы. Ими служат хиноны, ароматические амины, фенолы, органические соли меди, железа, цинка, свинца и т. д. Кроме того, реакции переноса цепи используют для регулирования молекулярной массы получаемого полимера. Вещества, добавляемые с этой целью, называют *регуляторами*. При полимеризации диенов регуляторы не только способствуют получению полимеров заданной молекулярной массы, но и препятствуют возникновению разветвлений и трехмерных структур, ухудшающих эластичность и пластичность каучуков. Одним из таких регуляторов является додецилмеркаптан.

Радикальную полимеризацию можно характеризовать определенной длиной цепи, показывающей сколько молекул мономера вступило в реакцию полимеризации на один свободный радикал. Эту величину и называют *кинетической длиной цепи*, чтобы не путать с понятием длины цепи образовавшегося полимера.

Число мономерных молекул, входящих в состав полимерной молекулы, называется *степенью полимеризации*. Если гибель радикалов происходит в результате их диспропорционирования и свободнорадикальная полимеризация не осложнена дополнительными элементарными стадиями, то степень полимеризации равна

кинетической длине цепи ν. Если же гибель радикалов происходит в результате рекомбинации, то степень полимеризации равна удвоенной кинетической длине цепи 2ν. Длина кинетической цепи может быть выражена и как отношение скорости роста цепи w_p к скорости обрыва w_o, т. е.

$$\nu = w_p/w_o \qquad (12)$$

Для стационарного режима

$$w_o = w_и = k_и [I] \qquad (13)$$

Подставляя (7) и (13) в (12) и считая, что средняя степень полимеризации $\bar{P} = \nu$, получим

$$\bar{P} = k [M]/[I]^{1/2} \qquad (14)$$

где

$$k = k_p / k_o^{1/2} k_и^{1/2}$$

При наличии процесса передачи цепи материальная цепь прекращает свой рост не только за счет реакций обрыва, но и за счет передачи цепи; число свободных валентностей в системе не изменяется. Длина кинетической цепи в этом случае будет больше длины материальной цепи, и средняя скорость полимеризации $\bar{P}$ будет обратно пропорциональна сумме скоростей обрыва и передачи цепи:

$$\bar{P} = w_p / \left(w_o + \sum w_{пер}\right) \qquad (15)$$

где $\Sigma w_{пер}$ — сумма скоростей всех процессов передачи цепи.

Предполагается, что обрыв цепи происходит путем диспропорционирования. Если проводить полимеризацию чистого мономера до небольших значений $\bar{P}$, то можно ограничиться учетом передачи цепи на мономер, тогда выражение (15) приобретет вид

$$\bar{P} = w_p/(w_o + w_M) \qquad (16)$$

Учитывая, что

$$w_o = k_o \sum_{n=1}^{\infty} [\dot{R}_n]^2 \quad и \quad w_M = k_M [M] \sum_{n=1}^{\infty} [\dot{R}_n]$$

(где k_M — константа скорости передачи цепи на мономер) выражение (16) можно переписать

$$\bar{P} = w_p \Big/ \left(k_o \sum_{n=1}^{\infty} [\dot{R}_n]^2 + k_M [M] \sum_{n=1}^{\infty} [\dot{R}_n]\right) \qquad (17)$$

Из формулы (6) вытекает

$$\sum_{n=1}^{\infty} [\dot{R}_n] = w_p / k_p [M] \qquad (18)$$

Подставляя (18) в (17), найдем

$$\bar{P} = 1\Big/\left(\frac{k_o}{k_p^2}\frac{w_p}{[M]^2} + \frac{k_M}{k_p}\right) \quad (19)$$

или

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_o}{k_p^2}\frac{w_p}{[M]^2} + \frac{k_M}{k_p} \quad (20)$$

Отсюда видно, что величина $1/\bar{P}$ линейно зависит от $w_p/[M]^2$. Отрезок, который прямая отсекает на оси ординат, равен k_M/k_p, а тангенс угла наклона прямой равен k_o/k_p^2. Уравнение (20) справедливо для реакции полимеризации метилметакрилата при 50 °C; степень полимеризации растет с увеличением концентрации мономера и падает с увеличением скорости полимеризации и, следовательно, с увеличением скорости инициирования.

Вязкость среды сильно влияет на скорость процесса рекомбинации радикалов при полимеризации. При больших глубинах полимеризации (больших значениях $\bar{P}$) время жизни макрорадикалов сильно возрастает, т. е. возрастает и их концентрация. Это приводит к тому, что число мономерных молекул, присоединяющихся к радикалам в единицу времени на более поздних стадиях полимеризации, возрастает. Таким образом, на поздних стадиях полимеризации наблюдается самоускорение, приводящее к так называемому *гель-эффекту*. Реакционная масса после достижения очень большой скорости полимеризации превращается в гель, и скорость полимеризации резко падает. На основании этого рассмотренные нами уравнения к поздним стадиям полимеризации неприменимы.

В результате полимеризации обычно получается смесь полимерных молекул разной длины. Важной характеристикой полимера является распределение полимерных молекул по молекулярным массам.

Распределение молекул по молекулярным массам определяется функцией

$$w_x = c_x/c = f_1(x) \quad (21)$$

где w_x и c_x — соответственно мольная доля и молярная концентрация молекул полимера с числом звеньев x (молекулярная масса звена равна молекулярной массе мономера); c — общая молярная концентрация полимера.

Молекулярно-массовым распределением по молекулярной массе называется функция

$$\gamma_x = g_x/g = f_2(x)\,g \quad (22)$$

где γ_x и g_x — соответственно массовая доля и массовая концентрация молекул полимера с числом звеньев x; g — общая концентрация полимера.

Рассмотрим расчет функции распределения полимера по молекулярным массам для начальной стадии полимеризации, когда скорость инициирования и концентрацию мономера, а следовательно, и стационарную концентрацию свободных радикалов можно

считать постоянными. Реакциями передачи цепи пренебрегаем. Строгое и общее решение этой задачи очень сложно.

Для определения концентрации радикалов, содержащих x звеньев мономера, можно воспользоваться выражением (3), заменив в нем индекс n на x. Тогда

$$[\dot{R}_x] = [\dot{R}_{x-1}]\frac{k_p[M]}{k_p[M] + k_o\sum_{n=1}^{\infty}[\dot{R}_n]} \quad (23)$$

Обозначим

$$\alpha = \frac{k_p[M]}{k_p[M] + k_o\sum_{n=1}^{\infty}[\dot{R}_n]} \quad (24)$$

Тогда выражение (23) после последовательной подстановки концентраций радикалов с длиной цепи $x - 1$, $x - 2$ и т. д. до 1 может быть записано в виде

$$[\dot{R}_x] = \alpha^x(1-\alpha)\sum_{n=1}^{\infty}[\dot{R}_n] \quad (25)$$

Полимерные молекулы образуются в результате обрыва цепи. Если обрыв цепи происходит путем диспропорционирования, то молекулы, содержащие x звеньев мономера, образуются со скоростью

$$w_x = k_o[\dot{R}_x]\sum_{n=1}^{\infty}[\dot{R}_n] \quad (26)$$

Подставляя в (26) выражение (25), получаем

$$w_x = k_o\alpha^x(1-\alpha)\left(\sum_{n=1}^{\infty}[\dot{R}_n]\right)^2 \quad (27)$$

Если обрыв цепи происходит в результате рекомбинации свободных радикалов, один из которых состоит из l, а другой из $x - l$ звеньев мономера, и при этом образуется молекула полимера, содержащая x звеньев мономера, то скорость образования таких молекул равна

$$w_x = \frac{1}{2}\sum_{l=0}^{x}k_o[\dot{R}_l][\dot{R}_{x-l}] \quad (28)$$

Подставляя в (28) выражение (25) и заменяя индекс x сначала на l, а затем на $x - l$, получим

$$w_x = \frac{1}{2}k_o(x+1)(1-\alpha)^2\alpha^x\left(\sum_{n=1}^{\infty}[\dot{R}_n]\right)^2 \quad (29)$$

Множитель $1/2$ введен потому, что без этого множителя рекомбинация каждой пары свободных радикалов учитывалась бы дваж-

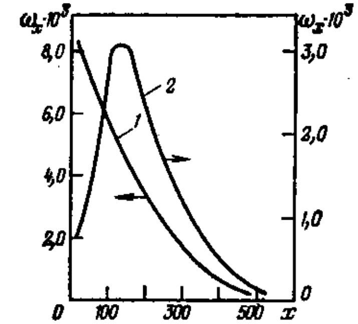


Рис. 129. Кривые распределения по молекулярным массам в начальной стадии полимеризации при $\alpha = 0{,}99$ и образования молекул полимера путем диспропорционирования (1) и путем рекомбинации (2).

ды: один раз в виде слагаемого $n_l n_{x-l}$, а другой раз в виде $n_{x-l} n_l$.

Если обрыв цепи происходит одновременно по двум реакциям (в) и (г) и диспропорционирование составляет долю λ от всех актов обрыва цепи, то скорость обрыва будет представляться в виде суммы выражений (27) и (29), характеризующих каждый тип обрыва с учетом его вклада в процесс, т. е.

$$w_x = k_o \left(\sum_{n=1}^{\infty} [\dot{R}_n] \right)^2 [\lambda \alpha^x (1-\alpha) + {}^1/_2 (1-\lambda)(x+1)\alpha^x (1-\alpha)^2] \qquad (30)$$

В начале реакции w_x — величина постоянная, поэтому $w_x t$ есть концентрация молекул полимера, содержащих x звеньев мономера. Суммарная концентрация полимера

$$c = \sum w_x t = k_o \left(\sum_{n=1}^{\infty} [\dot{R}_n] \right)^2 t \left[\lambda (1-\alpha) \sum_{\alpha=1}^{\infty} \alpha^x + {}^1/_2 (1-\lambda)(1-\alpha)^2 \sum_{x=1}^{\infty} (x+1)\alpha^x \right] =$$

$$= k_o \left(\sum_{n=1}^{\infty} [\dot{R}_n] \right)^2 t \, [\lambda \alpha + {}^1/_2 (1-\lambda)(2\alpha - \alpha^2)]^* \qquad (31)$$

а концентрация полимера, состоящего из x звеньев мономера, равна

$$c_x = w_x t = k_o \left(\sum_{n=1}^{\infty} [\dot{R}_n] \right)^2 t \, [\lambda (1-\alpha)\alpha^x + {}^1/_2 (1-\lambda)(1-\alpha)^2 (x+1)\alpha^x] \qquad (32)$$

Подставляя (32) и (31) в (21), находим, что

$$w_x = \frac{\lambda \alpha^{x-1} (1-\alpha) + {}^1/_2 (1-\lambda)(1-\alpha)^2 (x+1)\alpha^{x-1}}{\lambda + {}^1/_2 (1-\lambda)(2-\alpha)} \qquad (33)$$

Если полимерные молекулы образуются только путем диспропорционирования ($\lambda = 1$), то выражение (33) преобразуется в следующее:

$$w_x = \alpha^{x-1} (1-\alpha) \qquad (34)$$

---

* Так как $\sum_{x=1}^{\infty} \alpha^x = \alpha \sum_{x=1}^{\infty} \alpha^{x-1} = \frac{\alpha}{1-\alpha}$, а $\sum_{\alpha=1}^{\infty} (x+1)\alpha^x = \frac{d}{d\alpha} \sum_{x=1}^{\infty} \alpha^{x+1} = \frac{d}{d\alpha} \alpha^2 \sum_{x=1}^{\infty} \alpha^{x-1} = \frac{d}{d\alpha} \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{2\alpha - \alpha^2}{(1-\alpha)^2}$.

Если же $\lambda = 0$, т. е. полимерные молекулы образуются только путем рекомбинации, то

$$w_x = \frac{(x+1)\alpha^{x-1} (1-\alpha)^2}{2-\alpha} \qquad (35)$$

На рис. 129 изображены распределения по молекулярным массам, подчиняющиеся уравнениям (34) и (35) при условии, что $\alpha = 0{,}99$.

Выражение (7) можно записать в виде

$$-\partial [M]/\partial t = k_p \frac{k_и^{1/2}}{k_o^{1/2}} [I]^{1/2} [M] = k [I]^{1/2} [M] \qquad (36)$$

Согласно уравнению Аррениуса

$$k = Ce^{-E/RT} = \frac{A_p \exp(-E_p/RT) A_и^{1/2} \exp(-E_и/2RT)}{A_o^{1/2} \exp(-E_o/2RT)} =$$

$$= \frac{A_p A_и^{1/2}}{A_o^{1/2}} \exp\left(- \frac{E_p - \frac{E_и}{2} + \frac{E_o}{2}}{RT} \right) \qquad (37)$$

где E_p, $E_и$ и E_o — энергия активации соответственно реакций роста, инициирования и обрыва цепи; E — общая энергия активации; A_i — соответствующие предэкспоненциальные множители.

Для большинства мономеров $E_p \approx 30$ кДж/моль, $E_o = 13 \div 20$ кДж/моль, $E_и = 125$ кДж/моль, поэтому E приблизительно равна 85 кДж/моль, что соответствует повышению скорости в $2 \div 3$ раза при возрастании температуры на 10°. Повышение температуры больше влияет на инициирование, чем на рост и обрыв цепи.

Из выражения (15) при условии, что $\sum w_{пер} = 0$ и $w_o = w_и$, следует:

$$\overline{P} = \frac{k_p}{k_o^{1/2} k_и^{1/2}} \frac{[M]}{[I]^{1/2}} \qquad (38)$$

Подставляя в (38) вместо каждой k_i ее значение из уравнения Аррениуса и логарифмируя, получим

$$\ln \overline{P} = \ln \frac{A_p}{A_o^{1/2} A_и^{1/2}} + \ln \frac{[M]}{[I]^{1/2}} + \frac{\frac{E_и}{2} + \frac{E_o}{2} - E_p}{RT} \qquad (39)$$

В координатах $\ln \overline{P} - 1/T$ получается в согласии с опытом прямая, по тангенсу угла наклона которой можно найти $E_и/2 + E_o/2 - E_p$. Дифференцируя (39) по температуре, найдем

$$\frac{\partial \ln \overline{P}}{\partial T} = \frac{E_p - \frac{E_o}{2} - \frac{E_и}{2}}{RT^2} \qquad (40)$$

Согласно сказанному выше, $E_p - E_o/2 - E_и/2 < 0$, поэтому средняя степень полимеризации падает с ростом температуры.

Например, метилметакрилат при 100 °С образует полимер со средней молекулярной массой 10 500, при 130 °С — 7150, а при 150 °С — 5100.

При фотополимеризации $E_и \approx 0$, значение $E_р - E_о/2 > 0$ и поэтому молекулярная масса полимера растет с повышением температуры.

§ 2. Сополимеризация

Методом сополимеризации различного типа мономеров получают полимеры с практически интересными физико-химическими свойствами. Специфику процесса сополимеризации при свободнорадикальной полимеризации определяет реакция роста цепи. Она полностью определяет состав полимера. Реакции инициирования и обрыва цепи имеют много общего с аналогичными реакциями при гомополимеризации.

Скорость присоединения мономера к реагирующему свободному радикалу зависит только от природы концевой группы полимерного радикала. Будем рассматривать сополимеризацию двух видов мономеров M_1 и M_2, из которых образуются радикалы типа M_1 и M_2. Протекание реакции роста цепи возможно по четырем путям:

$$\dot{M}_1 + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \dot{M}_1 \quad \text{(а)}$$

$$\dot{M}_1 + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \dot{M}_2 \quad \text{(б)}$$

$$\dot{M}_2 + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \dot{M}_2 \quad \text{(в)}$$

$$\dot{M}_2 + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \dot{M}_1 \quad \text{(г)}$$

В правых частях этих уравнений записаны только концевые группы радикалов, а не схематические формулы всего возникшего радикала. Это сделано в соответствии с тем, что скорость присоединения мономера к растущему свободному радикалу, как было принято, зависит только от природы концевой группы полимерного радикала. Количеством радикалов, израсходованных на инициирование и обрыв цепи, пренебрегаем как малой величиной по сравнению с количеством радикалов, израсходованных на рост цепи. Скорость расходования мономера M_1, как видно из возможной схемы протекания реакций, определяется скоростями реакций (а) и (г):

$$-\partial[M_1]/\partial t = k_{11}[\dot{M}_1][M_1] + k_{21}[\dot{M}_2][M_1] \quad (41)$$

Аналогично скорость расходования мономера M_2 определяется скоростями реакций (б) и (в):

$$-\partial[M_2]/\partial t = k_{22}[\dot{M}_2][M_2] + k_{12}[\dot{M}_1][M_2] \quad (42)$$

Поделив (41) на (42), получим

$$\frac{\partial[M_1]}{\partial[M_2]} = \frac{k_{11}[\dot{M}_1][M_1] + k_{21}[\dot{M}_2][M_1]}{k_{22}[\dot{M}_2][M_2] + k_{12}[\dot{M}_1][M_2]} \quad (43)$$

Применяя принцип стационарности, можно считать, что концентрации радикалов $\cdot M_1$ и $\cdot M_2$ остаются постоянными, т. е. скорость превращения $\cdot M_1$ и $\cdot M_2$ должна быть равна скорости превращения $\cdot M_2$ в $\cdot M_1$. Другими словами:

$$k_{21}[\dot{M}_2][M_1] = k_{12}[\dot{M}_1][M_2] \quad (44)$$

откуда

$$[\dot{M}_2] = \frac{k_{12}[\dot{M}_1][M_2]}{k_{21}[M_1]} \quad (45)$$

Подставляя в (43) вместо $k_{21}[\dot{M}_2][M_1]$ его значения из формулы (44) и значение $[\cdot M_2]$ из выражения (45) и умножая числитель и знаменатель правой части на $[M_1]/k_{12}$, получим

$$\frac{\partial[M_1]}{\partial[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (46)$$

где

$$r_1 = k_{11}/k_{12}, \quad r_2 = k_{22}/k_{21}$$

Уравнение (46) было получено рядом авторов (Алфреем, Гольдфингером, Мейло, Льюисом, Уоллом, Сакурада) независимо друг от друга.

Это уравнение показывает отношение изменения содержания мономера в данный момент времени в зависимости от соотношения мономеров в данный момент полимеризации. Константы сополимеризации r_1 и r_2 представляют собой отношения констант скоростей присоединения к данному радикалу своего и «чужого» мономеров. Если $r_1 > 1$, это значит, что радикал $\cdot M_1$ присоединяет преимущественно мономер M_1, если $r_1 < 1$, это указывает на большую скорость присоединения к этому радикалу мономера M_2. Например, в системе стирол (M_1) — метилметакрилат (M_2) $r_1 = 0{,}52$, $r_2 = 0{,}46$, т. е. каждый радикал присоединяет «чужой» мономер со скоростью приблизительно вдвое большей, чем скорость присоединения своего собственного. Зависимость состава сополимера от соотношения мономеров в исходной смеси показана на рис. 130.

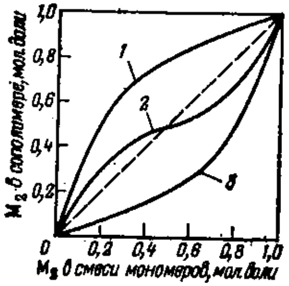
Если $r_1 r_2 = 1$, система называется идеальной. В этом случае мономерные единицы обоих типов располагаются в цепи случайно, соотношение количеств этих единиц в цепи определяется составом мономерной смеси и относительной реакционной способностью мономеров. Когда $r_1 r_2 = 1$, уравнение (46) переходит в уравнение

$$\partial[M_1]/\partial[M_2] = r_1[M_1]/[M_2] \quad (47)$$

и носит название *уравнения Уолла*.

Если $r_1 = r_2 = 0$, радикал реагирует исключительно с «чужим» мономером. Мономерные единицы строго чередуются в цепи независимо от состава мономерной смеси.

Если $r_1 = r_2 = \infty$, образуются только гомополимеры, а не сополимеры. Большая часть известных систем характеризуются тем, что $0 < r_1 r_2 < 1$, т. е. они являются промежуточными между идеальными и регулярными системами. Если отношение M_2 и M_1



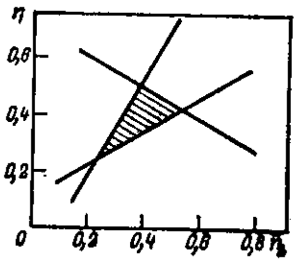


Рис. 130. Зависимость состава сополимера от соотношения мономеров в исходной смеси при разных константах сополимеризации:
$1 - r_1 = 0{,}1$; $r_2 = 10$; $2 - r_1 = r_2 = 0{,}135$; $3 - r_1 = 10$; $r_2 = 0{,}1$.

Рис. 131. Нахождение r_1 и r_2 по методу пересечения прямых.

в полимере такое же, как и в исходной смеси мономеров, такие сополимеры называются *азеотропными*. Они образуются при условии

$$(r_1 [M_1] + [M_2])/(r_2 [M_2] + [M_1]) = 1 \quad (48)$$

Тогда из выражения (46) вытекает

$$\partial [M_1]/\partial [M_2] = [M]/[M_2]$$

Из выражения (47) получаем

$$[M_1]/[M_2] = (r_2 - 1)/(r_1 - 1) \quad (49)$$

При этом условии мономерный состав сополимера не будет изменяться в ходе сополимеризации и будет совпадать с составом исходной смеси. Если исходное соотношение мономеров отлично от $(r_2 - 1)/(r_1 - 1)$, то мономерный состав сополимера будет непрерывно изменяться в ходе полимеризации.

Как видно из приведенных примеров, константы сополимеризации имеют большое значение не только для понимания протекания процесса сополимеризации, но и для уяснения состава получаемых полимеров. Константы сополимеризации чаще всего определяют двумя методами: методом пересечения прямых и интегральным методом, который также сводится к пересечению прямых. Метод пересечения прямых заключается в следующем.

Уравнение (46) легко решить относительно r_2:

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]}\left[\frac{\partial [M_2]}{\partial [M_1]}\left(1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1\right) - 1\right] \quad (50)$$

Как видно из выражения (50), связь констант r_1 и r_2 при постоянных отношениях $[M_1]/[M_2]$ и $\partial[M_2]/\partial[M_1]$ линейная. Для каждого заданного на основании экспериментальных данных отношения $\partial[M_2]/\partial[M_1]$ и $[M_1]/[M_2]$ строится прямая, дающая зависимость r_1 от r_2. Вследствие неточности экспериментальных данных эти прямые пересекаются в некоторой ограниченной области. По среднему значению координат точек пересечения определяют значения r_1 и r_2. Результаты трех опытов представлены на рис. 131.

Второй метод заключается в следующем. Интегрируя уравнение (46), получим

$$\lg \frac{[M_2]}{[M_2]_0} = \frac{r_2}{1 - r_2} \lg \frac{[M_2]_0 [M_1]}{[M_1]_0 [M_2]} - \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)} \lg \frac{(r_1 - 1)([M_1]/[M_2]) - r_2 + 1}{(r_1 - 1)([M_1]_0/[M_2]_0) - r_2 + 1} \quad (51)$$

где $[M_1]_0$ и $[M_2]_0$ — первоначальные концентрации мономеров M_1 и M_2; $[M_1]$ и $[M_2]$ — концентрации непрореагировавших к моменту времени t мономеров.

Уравнение (51), если ввести величину

$$q = (1 - r_1)/(1 - r_2) \quad (52)$$

преобразуется к виду

$$r_2 = \frac{\lg \frac{[M_2]_0}{[M_2]} - \frac{1}{q} \lg \frac{(1 - q)[M_1]/[M_2]}{(1 - q)[M_1]_0/[M_2]_0}}{\lg \frac{[M_1]_0}{[M_1]} + \lg \frac{(1 - q)[M_1]/[M_2]}{(1 - q)[M_1]_0/[M_2]_0}} \quad (53)$$

Константы r_1 и r_2 определяют графически. Для этого проводят процесс полимеризации и определяют молярные концентрации обоих мономеров в начале реакции и в момент времени t. Эти значения подставляют в уравнение (53). Положительные или отрицательные значения q выбирают произвольно методом подбора. Для того чтобы получить точки r_2 в соответствующей области, значение r_1 рассчитывается для каждого из значений q с помощью уравнения (53). Затем строят график $r_2 = f(r_1)$. При таком построении получается практически прямая линия; результаты опыта с другой смесью мономеров дают другую прямую линию. По пересечению прямых находят значения r_1 и r_2. Обычно проводят три опыта и получают вместо точки пересечения — треугольник.

Для определения r_1 и r_2 существует и еще ряд методов, на которых мы останавливаться не будем. Если известна k_{11} — константа роста при гомополимеризации и $r_1 = k_{11}/k_{12}$, то можно рассчитать абсолютное значение k_{12}, характеризующее реакционноспособность одного и того же мономера M_2 к различным радикалам $\cdot M_1$. То же можно сказать и относительно константы k_{22}. Способ определения констант гомополимеризации был указан в § 1 этой главы.

Рассмотренные уравнения сополимеризации хорошо оправдываются во многих случаях. Однако иногда они оказываются плохо применимыми. Это наблюдается в тех случаях, когда: а) реакционноспособность мономеров зависит от природы мономерных звеньев, предшествующих концевому звену; б) система — гетерогенная или гомогенность системы нарушается в ходе процесса; в) процесс образования полимера обратим; г) мономеры содержат

Таблица 43. Параметры Q и e некоторых мономеров

Мономер	Q	e	Мономер, относительно которого произведен расчет
Стирол (стандарт)	1,0	−0,8	
Метилметакрилат	0,74	+0,4	Стирол
Акрилонитрил	0,44	+1,2	»
Винилхлорид	0,02	+0,2	Метилметакрилат
	0,07	+0,4	
Винилацетат	0,01	−0,5	Винилхлорид
	0,03	−0,3	Метилакрилат

ионогенные группы; д) наблюдается процесс передачи цепи с разрывом.

Для расчета константы сополимеризации Алфрей и Прайс предложили эмпирические формулы, результаты расчета по которым достаточно хорошо согласуются с опытом. Однако эти формулы не находят себе теоретического объяснения. Константы скорости перекрестного роста цепей выражаются в виде

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2) \qquad (54)$$

где P_1 и Q_2 — соответственно реакционноспособность радикала $\cdot M_1$ и мономера M_2; e_1 — заряд мономера M_1 и радикала $\cdot M_1$; e_2 — заряд мономера M_2 и радикала $\cdot M_2$.

Тогда

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{P_1 Q_1 \exp\left(-e_1^2\right)}{P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2)} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp\left[e_1 (e_1 - e_2)\right] \qquad (55)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{Q_2}{Q_1} \exp\left[e_2 (e_2 - e_1)\right] \qquad (56)$$

Приписывая определенные значения параметров Q и e каждому мономеру можно рассчитать r_1 и r_2 для любой пары мономеров (из N мономеров можно образовать $N^2/2$ пар). Стирол был принят за стандартный мономер со значением $Q = 1$ и $e = -0{,}8$. Значения Q и e в некоторых мономеров приведены в табл. 43.

Схема $Q - e$ теоретически не обоснована, но во многих случаях хорошо согласуется с опытом.

В условиях стационарного течения процесса сополимеризации скорость инициирования $w_{\text{и}}$ должна быть равна скорости обрыва цепи, т. е.

$$w_{\text{и}} = 2k_{\text{о},\,11} [\dot{M}_1]^2 + 2k_{\text{о},\,12} [\dot{M}_1][\dot{M}_2] + 2k_{\text{о},\,22} [\dot{M}_2]^2 \qquad (57)$$

Подставляя в (57) выражение (45) и решая относительно $[\dot{M}_1]$, получим

$$[\dot{M}_1] = \left(\frac{w_{\text{и}}}{2}\right)^{1/2} \left(k_{\text{о},\,11} + \frac{k_{\text{о},\,12} k_{12}}{k_{21}} \frac{[M_2]}{[M_1]} + \frac{k_{\text{о},\,22} k_{12}^3}{k_{21}^2} \frac{[M_2]^2}{[M_1]^2}\right)^{1/2} \qquad (58)$$

Общая скорость реакции сополимеризации согласно выражениям (41) и (42) после подстановки (45) равна

$$-\frac{\partial ([M_1] + [M_2])}{\partial t} = [\dot{M}_1] \left(k_{11} [M_1] + 2k_{12} [M_2] + \frac{k_{22} k_{12}}{k_{21}} \frac{[M_2]^2}{[M_1]^2}\right) \qquad (59)$$

Подставляя в (59) выражение (58), после упрощения получаем

$$-\frac{\partial ([M_1] + [M_2])}{\partial t} = \frac{\left(r_1 [M_1]^2 + 2 [M_1][M_2] + r_2 [M_2]^2\right)\left(w_{\text{и}}^{1/2}/\delta_1\right)}{\left\{r_1^2 [M_1]^2 + 2\left(\Phi r_1 r_2 \frac{\delta_2}{\delta_1}\right)[M_1][M_2] + \left(r_2 \frac{\delta_2}{\delta_1}\right)^2 [M_2]^2\right\}^{1/2}} \qquad (60)$$

где

$$\delta_1 = \left(\frac{2k_{\text{о},\,11}}{k_{11}^2}\right)^{1/2}, \quad \delta_2 = \left(\frac{2k_{\text{о},\,22}}{k_{22}^2}\right)^{1/2}$$

$$\Phi = k_{\text{о},\,12}/2(k_{\text{о},\,11} k_{\text{о},\,22})^{1/2} \qquad (61)$$

В уравнении (60) значения $w^{1/2}/\delta_1$ и δ_2/δ_1 определяют по данным скоростей полимеризации каждого чистого мономера, значение Φ рассчитывают из общей скорости полимеризации. По значению Φ можно судить о том, между какими радикалами легче протекают реакции обрыва. Например, если $\Phi > 1$, то обрыв цепи происходит легче в результате взаимодействия разнородных радикалов. Такая реакция называется реакцией *перекрестного обрыва цепи*. Ниже приведены значения Φ и $r_1 r_2$ для некоторых реакций сополимеризации:

	Φ	$r_1 r_2$
Стирол — метилметакрилат	13	0,24
Стирол — метилакрилат	50	0,14
Стирол — *п*-метоксистирол	1	0,95
Стирол — бутилакрилат	100	0,07
Метилметакрилат — *п*-метоксистирол	20	0,09

Как видно, обычно $\Phi > 0$, т. е. превалирует перекрестный обрыв цепи. Кроме того, видно, что между Φ и $r_1 r_2$ существует обратная зависимость. Ранее было показано, что чем меньше $r_1 r_2$, тем сильнее выражена тенденция мономерных звеньев к чередованию.

Использованные нами методы расчета кинетики сополимеризации формально можно распространить и на системы, содержащие более двух мономеров. Однако по мере роста числа разных мономеров кинетические уравнения получаются все более и более сложными, что затрудняет интерпретацию закономерностей сополимеризации. Так, для описания трехкомпонентнов системы необходимо учесть шесть констант сополимеризации.

Знание скоростей реакций радикалов с мономерами позволяет выяснить строение сополимеров, т. е. выяснить число одинаковых отрезков молекулярной цепи, состоящих из звеньев только M_1 или только M_2. Вероятность α_{11} того, что после звена M_1 следующего сразу за звеном M_2, присоединится снова M_1, равна отношению скорости реакции радикала $\cdot M_1$ с мономером M_1, к сумме

скоростей присоединения каждого мономера к этому радикалу:

$$\alpha_{11} = \frac{k_{11}[\dot{M}_1][M_1]}{k_{11}[\dot{M}_1][M_1] + k_{12}[\dot{M}_1][M_2]} = \frac{1}{1 + (1[M_2]/r_1[M_1])} \qquad (62)$$

Поэтому вероятность присоединения мономера M_2 к радикалу $\dot{M}_1$ будет равна

$$\alpha_{12} = 1 - \alpha_{11} = \frac{1}{r_1([M_1]/[M_2]) + 1} \qquad (63)$$

При образовании отрезка, содержащего n звеньев M_1, необходимо $n - 1$ актов присоединения мономера M_1 и один акт присоединения M_2. Вероятность f_{nM_1} этого сложного события будет равна произведению вероятностей отдельных событий, т. е.

$$f_{nM_1} = \alpha_{11}^{n-1}(1 - \alpha_{11}) \qquad (64)$$

Вероятность f_{nM_2} образование отрезков, содержащихся n звеньев M_2, по аналогии будет равна

$$f_{nM_2} = \alpha_{22}^{n-1}(1 - \alpha_{22}) \qquad (65)$$

По этим формулам можно рассчитать долю отрезков, содержащих любое количество звеньев M_1 или M_2. Например, если $r_1 = 1$ и $[M_1]/[M_2] = 1$, то по формулам (63) и (64) легко найти, что $f_{1M_1} = 1/2$, $f_{2M_1} = 1/4$ и $f_{3M_1} = 1/8$. Другими словами; 50 % всех отрезков содержит одно звено M_1, 25 % — 2 звена, 12,5 % — 3 звена и т. д. Отношение M_1/M_2 в ходе полимеризации изменяется, поэтому изменяется распределение отрезков по числу звеньев. Только для азеотропной смеси мономеров отношение $[M_1]/[M_2]$ остается постоянным в процессе полимеризации, и только в этом случае распределение отрезков по числу звеньев остается постоянным.

§ 3. Ионная полимеризация

Под процессами ионной полимеризации понимают реакции образования полимеров, в которых растущие цепи представляют собой заряженные частицы — ионы. Ионная полимеризация чаще всего представляет собой цепную реакцию. В зависимости от знака заряда макроиона различают *катионную* (*карбониевую*) и *анионную* (*карбанионную*) *полимеризации*. Ионные реакции полимеризации протекают чаще всего в растворах; их инициаторами служат вещества, являющиеся донорами или акцепторами электронов. Обрыв цепи при ионной полимеризации во многих случаях приводит к регенерации молекул инициатора, поэтому инициаторы ионной полимеризации часто называют катализаторами. При катионной полимеризации на конце растущей цепи имеется положительный заряд, который возникает в процессе инициирования и исчезает при обрыве; при анионной полимеризации заряд растущего полимерного иона отрицателен. Ионная полимеризация характеризуется высокими скоростями.

Первой изученной реакцией катионной полимеризации была реакция полимеризации изобутилена в присутствии серной кислоты, открытая в 1877 г. А. М. Бутлеровым. Характерными особенностями катионной полимеризации являются очень высокие скорости, что затрудняет изучение ее кинетики, и низкая температура реакции; скорость катионной полимеризации зависит от диэлектрической проницаемости среды.

В катионную полимеризацию вступают олефины, диены и некоторые гетероциклические и карбонилсодержащие соединения (этиленоксид, формальдегид). Катализаторами катионной полимеризации являются серная и другие кислоты, галогениды бора, алюминия, титана и олова, т. е. вещества, представляющие собой сильные акцепторы электронов. Скорость катионной полимеризации увеличивается в присутствии небольших количеств третьего компонента, называемого *сокатализатором*.

Обычно катализаторы катионной полимеризации образуют комплексы с сокатализаторами и только в этом случае оказываются активными. Наиболее эффективные сокатализаторы подразделяются на два вида. К первому относятся соединения, легко отдающие протоны, например вода, спирты, водородсодержащие кислоты. Ко второму относятся соединения типа алкилгалогенидов RX, обладающие способностью образовывать карбониевые ионы. Так, трифторид бора с гидроксилсодержащим соединением образует комплекс с переносом заряда, который затем реагирует с молекулой изобутилена. В неполярном растворителе около катионов, являющихся центром роста, обычно присутствуют противоположные ионы, т. е. начальные реакции инициирования можно изобразить следующим образом:

$$BF_3 + HOR \longrightarrow [F_3B] \leftarrow O\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{H} \xrightarrow{CH_2=CHX} [F_3BOR]^-CH_3{-}\overset{+}{C}HX$$

Рассмотрим в качестве примера реакцию полимеризации изобутилена в присутствии кислотного катализатора MX. Схему протекания реакции катионной полимеризации можно записать следующим образом:

Инициирование:

$$MX + CH_2{=}CHR \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} [XM]^-CH_2\overset{+}{C}HR \qquad (а)$$

$$[XM]^-CH_2\overset{+}{C}HR + CH_2{=}CHR \xrightarrow{k_2} [XM]^-CH_2CHRCH_2\overset{+}{C}HR \qquad (б)$$

Продолжение цепи:

$$[XM]^-CH_2CHRCH_2\overset{+}{C}HR + CH_2{=}CHR \xrightarrow{k_p} [XM]^-CH_2CHRCH_2CHRCH_2\overset{+}{C}HR \qquad (в)$$

$$[XM]^-(CH_2{-}CHR)_nCH_2\overset{+}{C}HR + CH_2{=}CHR \longrightarrow [XM]^-(CH_2{-}CHR)_{n+1}CH_2\overset{+}{C}HR \qquad (г)$$

Обрыв цепи:

$$[XM]^-(CH_2{-}CHR)_nCH_2\overset{+}{C}HR \xrightarrow{k_o} M(CH_2{-}CHR)_nCH{=}CHR + HX \qquad (д)$$

Если реакция (а) является быстрой, то скорость реакции зарождения цепи (б) будет равна

$$w_и = k_2 [(XM)^- CH_2—\overset{+}{C}HR] [CH_2=CHR] \quad (66)$$

Пользуясь константой равновесия K для реакции (а), находим

$$[(XM)^- CH_2—\overset{+}{C}HR] = K [MX] [CH_2=CHR] \quad (67)$$

Подставляя (67) в (66), получим

$$w_и = Kk_2 [MX] [CH_2=CHR]^2 \quad (68)$$

Пользуясь принципом стационарности, для реакций, в которых участвует ион-радикал $[XM]^- CH_2—CHR—CH_2—\overset{+}{C}HR$ можно записать

$$k_и [MX] [CH_2=CHR]^2 - k_p [(XM)^- CH_2CHRCH_2\overset{+}{C}HR] [CH_2=CHR] - k_o [(XM)^- CH_2CHRCH_2\overset{+}{C}HR] = 0 \quad (69)$$

где

$$k_и = Kk_2$$

Если считать, что все реакции продолжения цепи протекают с одной и той же скоростью, то k_p не будет зависеть от длины цепи ион-радикала. Согласно принципу стационарности, общее выражение для стадий реакции продолжения цепи имеет вид:

$$k_p [(XM)^- (CH_2—CHR)_n CH_2\overset{+}{C}HR] [CH_2=CHR] - k_p [(XM)^- (CH_2—CHR)_{n+1} CH_2\overset{+}{C}HR] [CH_2=CHR] - k_o [(XM)^- (CH_2—CHR)_{n+1} CH_2\overset{+}{C}HR] = 0 \quad (70)$$

Суммируя уравнения (69) и (70), находим

$$k_и [MX] [CH_2=CHR]^2 - k_o \sum_{n=1}^{\infty} [(XM)^- (CH_2—CHR)_n CH_2\overset{+}{C}HR] = 0 \quad (71)$$

Отсюда сумма концентраций всех промежуточных продуктов будет равна

$$\sum_{n=1}^{\infty} [(XM)^- (CH_2—CHR)_n CH_2\overset{+}{C}HR] = \frac{k_и}{k_o} [MX] [CH_2=CHR]^2 \quad (72)$$

Скорость расходования мономера согласно рассматриваемой схеме реакции равна

$$\frac{\partial [CH_2=CHR]}{\partial t} = k_p [CH_2=CHR] \sum_{n=1}^{\infty} [(XM)^- (CH_2—CHR)_n CH_2\overset{+}{C}HR] \quad (73)$$

Подставляя в (73) выражение (72), получим

$$-\frac{\partial [CH_2=CHR]}{\partial t} = \frac{k_и k_p}{k_o} [MX] [CH_2=CHR]^2 \quad (74)$$

Таким образом, скорость реакции *катионной полимеризации* довольно резко падает со временем.

Ионная полимеризация так же, как и радикальная, сопровождается реакциями передачи цепи. Этот процесс состоит в том, что полимер, несущий заряд, отдает мономеру или молекуле растворителя протон или катион M^+, образуя «мертвый» полимер с двойной связью на конце, например:

$$CH_3CHX(CH_2CHX)_n CH_2\overset{+}{C}HX[AlCl_4]^- + CH_2=CHX \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3CHX(CH_2CHX)_n CH=CHX + CH_3\overset{+}{C}HX(AlCl_4)^-$$

или

$$[XM]^-(CH_2—CHR)_n CH_2\overset{+}{C}HR + CH_2=CHX_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow X(CH_2—CHR)_n CH=CHR + CH_3—\overset{+}{C}H[XM]^-$$

При передаче цепи на полимер происходит разветвление полимера.

Рассмотренный пример не исчерпывает всех возможных механизмов катионной полимеризации. Известны случаи, когда скорость катионной полимеризации прямо пропорциональна концентрациям мономера и инициатора в первой степени.

Скорость катионной полимеризации сильно зависит от природы растворителя. Электрофильные растворители, селективно сольватируя отрицательно заряженный противоион, способствуют повышению активности полимерного катиона. Большое влияние оказывает и диэлектрическая проницаемость среды. Повышение диэлектрической проницаемости ускоряет инициирование и тормозит обрыв цепи. Первый фактор (ускорение инициирования) уменьшает молекулярную массу полимера, второй (торможение обрыва цепи) — увеличивает. Одновременное влияние этих факторов приводит к тому, что изменение диэлектрической проницаемости среды мало сказывается на изменении молекулярной массы образующегося полимера. Понижение температуры катионной полимеризации способствует упорядоченному расположению молекул мономера, что, в свою очередь, способствует процессу образования полимера. При низких температурах, когда наступает затвердевание некоторые мономеры полимеризуются со скоростью взрыва.

Катионную полимеризацию можно тормозить при помощи оснований B, нейтрализующих комплексные кислоты. Процесс происходит по схеме

$$MeX_n + H_2O \rightleftarrows H^+[MeX_nOH]^- + B \longrightarrow BH + [MeX_nOH]^-$$

где MeX_n — галогенид металла.

Полученные таким образом ионы реагируют с карбониевыми ионами и обрывают цепь:

$$(M)_xH^+ + [MeX_nOH]^- \longrightarrow [M]_x + H^+[MeX_nOH]^-$$

где $[M]_x$ — нейтральная молекула полимера.

Полимеры, получаемые путем катионной полимеризации, вследствие того, что рост цепи происходит со стороны заряженного конца, характеризуются высокой регулярностью. Примером анион-

ной полимеризации является давно известная реакция полимеризации диенов в присутствии щелочных металлов (она применена впервые в Советском Союзе в 1930 г. С. В. Лебедевым в первом промышленном методе получения синтетического каучука).

Анионная полимеризация типична для мономеров ряда $CH_2{=}CHX$ (где X — заместитель, понижающий электронную плотность у двойной связи, например, NO_2, CN, COOR, $CH{=}CH_2$). Соединения, содержащие два подобных заместителя, проявляют еще большую склонность к анионной полимеризации. Анионная полимеризация возможна также для насыщенных карбонильных производных и для ряда циклических соединений — оксидов, лактонов. Катализаторами анионной полимеризации являются щелочные металлы и их алкилы, алкоксиды, амиды, а также аналогичные соединения металлов II группы.

Анионная полимеризация, так же как и рассмотренная выше катионная полимеризация, складывается из процессов инициирования, роста и обрыва цепи.

В зависимости от природы инициатора и среды могут протекать следующие реакции инициирования анионной полимеризации: а) взаимодействие мономера со свободным анионом $A^- + M \rightarrow AM^-$; б) взаимодействие мономера с полярным соединением основного характера $Me^+R^- + M \rightarrow Me^+M^-R$; в) перенос электрона от инициатора на мономер.

Рассмотрим механизм анионной полимеризации на примере полимеризации стирола в жидком аммиаке при каталитическом воздействии амида калия (KNH_2). При этом возможны следующие реакции:

Инициирование:

$$KNH_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} K^+ + NH_2^- \qquad (а)$$

$$NH_2^- + CH_2{=}CHC_6H_5 \xrightarrow{k_2} NH_2CH_2\bar{C}HC_6H_5\,K^+ \qquad (б)$$

Рост цепи:

$$NH_2CH_2\bar{C}HC_6H_5\,K^+ + nCH_2{=}CHC_6H_5 \xrightarrow{k_p} NH_2CH_2CH(C_6H_5)[CH_2CH(C_6H_5){-}]_n{-}CH_2\bar{C}HC_6H_5\,K^+ \qquad (в)$$

Обрыв цепи:

$$\sim CH_2\bar{C}HC_6H_5\,K^+ + \underset{\text{(растворитель)}}{NH_3} \xrightarrow{k_o} \sim CH_2CH_2C_6H_5 + NH_2^-K^+ \qquad (г)$$

Из реакции (б) следует, что

$$w_и = k_2\,[NH_2^-]\,[CH_2{=}CHC_6H_5] \qquad (75)$$

Пользуясь константой равновесия $K = k_1/k_2$ реакции (а), находим

$$[NH_2^-] = \sqrt{K\,[KNH_2]} \qquad (76)$$

Подставляя (76) в (75), получаем

$$w_и = k_2\sqrt{K\,[KNH_2]}\,[CH_2{=}CHC_6H_5] \qquad (77)$$

Повторяя все рассуждения, которые были нами использованы при выводе уравнения скорости катионной полимеризации изобутилена, и учитывая, что в данном случае из-за большого избытка молекул растворителя (NH_3) реакция обрыва цепи протекает по первому порядку, получим

$$-\frac{\partial\,[CH_2{-}CHC_6H_5]}{\partial t} = K'\sqrt{[KNH_2]}\,[CH_2{=}CHC_6H_5]^2 \qquad (78)$$

где

$$K' = k_2\sqrt{K}\,k_p/k_o$$

Обрыв цепи в случае анионной полимеризации возможен и вследствие передачи цепи на мономер:

$$NH_2({-}CH_2CHC_6H_5)_nCH_2\bar{C}HC_6H_5\,K^+ + CH_2{=}CHC_6H_5 \longrightarrow NH_2({-}CH_2CHC_6H_5)_nCH{=}CHC_6H_5 + [CH_3CHC_6H_5]^-K^+$$

Если инициатором полимеризации служит щелочной металл (например, Li), перенос электрона приводит к возникновению ион-радикалов, что легко фиксируется методом электронного парамагнитного резонанса. Вещества, являющиеся донорами протонов, подавляют анионную полимеризацию щелочными металлами, так как протон вытесняет щелочной металл, например литий, с образованием свободного радикала (после этого возможна только радикальная полимеризация):

$$\overset{+}{Li}\overset{-}{C}H(R){-}\dot{C}H_2 + H^+ \longrightarrow CH_2(R){-}\dot{C}H_2 + Li^+$$

Особенностью ион-радикалов является то, что они приводят к образованию так называемых живых полимерных цепей. Путем подбора инициатора и растворителя можно исключить обрыв цепи, поэтому образовавшиеся в результате реакции макроионы, вследствие одинаковых зарядов, не могут соединяться между собой, т. е. являются вполне устойчивыми. Прибавление мономера после окончания такого процесса полимеризации приводит к возобновлению роста цепи. По мере продолжения роста живых цепей длины цепей постепенно нивелируются. Таким способом можно получить монодисперсные полимеры, у которых все макромолекулы имеют одну и ту же степень полимеризации.

Скорость анионной полимеризации в зависимости от характера протекающих процессов подчиняется различным кинетическим уравнениям и колеблется в весьма широких пределах. Нами было рассмотрено только одно из возможных уравнений.

Ионная полимеризация сильно отличается от радикальной, поэтому, изучив кинетику, легко определить механизм реакции. Осо-

18 Зак. 860

бенно наглядно механизм процесса выявляется при сополимеризации.

Экспериментальные данные о кинетике сополимеризации метилметакрилата и стирола точно соответствуют рис. 130 (если принять, что M_2 — стирол), причем кривая *1* будет отвечать катионной сополимеризации ($SnBr_4$), кривая *2* — радикальной (бензоилпероксид), а *3* — анионной ($NaNH_2$).

Из рис. 130 видно, что из смеси метилметакрилата и стирола в отношении 0,5 : 0,5 при анионной полимеризации образуется сополимер, близкий по составу к чистому полиметилметакрилату, а при катионной полимеризации — к полистиролу. Вообще можно отметить низкую способность мономеров к совместной ионной полимеризации.

§ 4. Ионно-координационная полимеризация

Практически важными катализаторами полимеризации, разработанными сравнительно недавно, являются катализаторы, которые образуют координационные комплексы катализатор — мономер, предшествующие гетеролитическому разрыву связи в мономере. Эти катализаторы представляют собой двух- и трехкомпонентные комплексы и отличаются высокой эффективностью действия и стереоспецифичностью. К ним относятся алфиновые катализаторы, катализаторы Циглера — Натта и оксидные катализаторы. Механизм действия этих катализаторов пока разработан недостаточно, и многие предположения о нем носят дискуссионный характер.

Алфиновые катализаторы представляют собой трехкомпонентные комплексы типа RMe—ROMe—MeX (где Me — щелочной металл, X — галоген, группа CN или CNS), которые активируются олефином. Свое название катализаторы получили от слов алкоголят и олефин. Для процессов с применением катализаторов характерны большие скорости полимеризации и высокая стереоспецифичность. Аналогичные результаты получаются и при использовании катализаторов, открытых Циглером и изученных Натта. Их обычно готовят из двух компонентов, один из которых обеспечивает координацию, а другой — рост полимерной цепи. Катализаторы Циглера — Натта получают из металлалкилов или из гидридов натрия, лития, бария и алюминия, к которым добавляют соединения металлов IV—VIII групп, чаще галогениды титана, ванадия, хрома, циркония и другие, т. е. соединения элементов с незаполненной промежуточной электронной оболочкой. Такого типа катализаторы способствуют анионно-координационной полимеризации, но по мере повышения склонности связи C—Me к гомолитическому распаду или по мере возрастания электрофильности катализатора и его компонентов усиливается тенденция к радикально- или катионно-координационной полимеризации.

Катализаторы Циглера — Натта, ведущие процессы анионно-координационной полимеризации, представляют собой нерастворимые комплексы; на их поверхности адсорбируются молекулы мономеров. Типичным катализатором Циглера — Натта является продукт взаимодействия $TiCl_4$ с $Al(C_2H_5)_3$. При смешении этих двух соединений в углеводородной среде, в которой они растворимы, происходит восстановление тетрахлорида титана, и выпадает коричневый кристаллический осадок трихлорида титана:

$$2TiCl_4 + 2(C_2H_5)_3Al \longrightarrow 2TiCl_3\downarrow + 2(C_2H_5)_2AlCl + C_2H_6 + C_2H_4$$

На поверхности $TiCl_4$ и образуется комплексное соединение его с триэтил- или хлоралкилалюминием. В присутствии этого катализатора при температуре 25 °С и атмосферном давлении с большой скоростью происходит процесс полимеризации этилена. Аналогично получают и полипропилен. Стереоспецифичность катализатора зависит от структуры его кристаллической решетки. Для синтеза изотактического полипропилена и других полиолефинов необходима α-форма $TiCl_3$. Использование β-формы $TiCl_3$ приводит к образованию атактических полимеров. При полимеризации изопрена стереоспецифическое действие оказывает применение β-формы $TiCl_3$.

Кинетические данные позволяют думать, что полимеризация в присутствии катализаторов Циглера — Натта протекает по ионному механизму.

Катализаторы, которые имеют ограниченное число координационных мест и жестко фиксированную структуру, способствуют образованию стереорегулярных полимеров, в то время как комплексы, имеющие большую пространственную и координационную свободу, вызывают образование нестереоспецифических полимеров. Если считать, что процесс полимеризации на катализаторе Циглера — Натта протекает на поверхности катализатора, то ограничивая для простоты системами, в которых отсутствует кинетический обрыв, получим, что скорость полимеризации будет описываться уравнением

$$w = k\frac{[M]_{ад}}{S}\frac{[MeR]_{ад}}{S} \tag{79}$$

где k — суммарная константа скорости полимеризации; $[M]_{адс}$ и $[MeR]_{адс}$ — поверхностные (адсорбционные) концентрации мономера и металлалкила соответственно; S — концентрация активных центров на катализаторе.

Будем считать, что между веществами в газовой фазе и на поверхности устанавливается равновесие согласно схемам

$$M + A \rightleftarrows M_{адс}$$

и

$$MeR + A \rightleftarrows MeR_{адс}$$

где M и MeR — мономер и металлалкил, находящиеся в газовой фазе; A — свободная поверхность катализатора; $M_{адс}$ и $MeR_{адс}$ — мономер и металлалкил, находящиеся на поверхности.

Тогда

$$[M]_{адс} = K'_{адс}[M][A] \tag{80}$$

$$[MeR]_{адс} = K''_{адс}[MeR][A] \tag{81}$$

где $K'_{адс}$ и $K''_{адс}$ — константы адсорбционного равновесия.

Общую концентрацию активных мест поверхности катализатора можно представить как сумму

$$S = [M]_{адс} + [MeR]_{адс} + [A] \qquad (82)$$

Подставляя в (82) выражения (80) и (81), получим

$$[A] = S/(1 + K'_{адс}[M] + K''_{адс}[MeR]) \qquad (83)$$

Подставляя (83) в (80) и (83) в (81), найдем

$$[M]_{адс} = \frac{K'_{адс}[M]\,S}{1 + K'_{адс}[M] + K''_{адс}[MeR]} \qquad (84)$$

$$[MeR]_{адс} = \frac{K''_{адс}[MeR]\,S}{1 + K'_{адс}[M] + K''_{адс}[MeR]} \qquad (85)$$

Как видно, выражения (84) и (85) являются частными случаями изотермы адсорбции Ленгмюра. Подставляя (84) и (85) в (74), получим

$$w = \frac{kK'_{адс}K''_{адс}[M][MeR]}{(1 + K'_{адс}[M] + K''_{адс}[MeR])^2} \qquad (86)$$

Если $K''_{адс}[MeR] \gg K'_{адс}[M]$, то

$$w = \frac{kK'_{адс}K''_{адс}[M][MeR]}{(1 + K''_{адс}[MeR])^2} \qquad (87)$$

Из этого уравнения видно, что если $K''_{адс}[MeR] < 1$, скорость полимеризации возрастает с увеличением [MeR], а если $K''_{адс} \times [MeR] > 1$, скорость полимеризации падает с увеличением [MeR]. Если на поверхности катализатора адсорбируется только металлалкил и полимеризация протекает за счет мономера, находящегося в растворе, то

$$w = kK''_{адс}[MeR]/(1 + K''_{адс}[MeR]) \qquad (88)$$

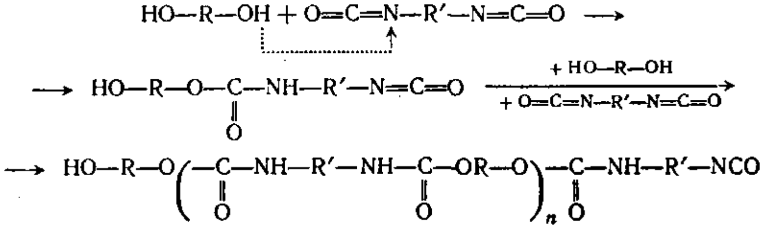
При этом скорость полимеризации возрастает с увеличением концентрации металлалкила до некоторого предельного значения. При $K''_{адс}[MeR] \gg 1$ скорость процесса, как видно из (88), перестает зависеть от концентрации металлалкила. Это наблюдается в системах пропилен — α-$TiCl_3$, AlR_3; стирол — α-$TiCl_3$, AlR_3.

Оксиды тяжелых металлов (хрома, молибдена) на носителях типа силикагеля, оксида алюминия, алюмосиликатах также способствуют полимеризации различных ненасыщенных углеводородов (олефинов, диенов) и синтезу стереорегулярных полимеров. Промоторами таких катализаторов являются оксиды щелочноземельных и тяжелых металлов (стронция, вольфрама, железа, кобальта и т. п.). Оксидные катализаторы менее активны, чем катализаторы Циглера — Натта. Полимеризация в присутствии этих катализаторов протекает при более высокой температуре, а получающиеся полимеры имеют меньшую длину цепи. При полимери-

зации пропилена на хромоокисном катализаторе образуется смесь атактического и изотактического полипропилена. Полимеризация диеновых углеводородов приводит к образованию стереорегулярных полимеров. Механизм действия этих катализаторов изучен недостаточно.

§ 5. Ступенчатая полимеризация

Ступенчатая полимеризация протекает по стадиям путем ступенчатого присоединения мономера. Присоединение молекул мономеров происходит с миграцией атомов или групп атомов, поэтому ступенчатую полимеризацию называют иногда *миграционной полимеризацией* или *полиприсоединением*. Примером такой полимеризации может служить образование полиуретанов из диизоцианатов и гликолей:



Промежуточные соединения, получающиеся после каждого акта присоединения, являются вполне устойчивыми и могут быть выделены. Присоединение осуществляется благодаря перемещению водорода от молекулы мономера к растущей молекулярной цепи. Для получения полимера необходимо наличие не менее двух функциональных групп. При замене гликолей на многоатомные спирты или при замене диизоцианатов триизоцианатами получаются разветвленные трехмерные макромолекулы.

Реакция ступенчатой полимеризации бифункциональных мономеров протекает по кинетическому уравнению второго порядка. Обрыв цепи происходит путем взаимодействия концевых функциональных групп с какими-нибудь иными группами.

Если концентрацию функциональных групп в любой промежуток времени t обозначить c, то

$$\partial c/\partial t = kc^2 \qquad (89)$$

При этом предполагается, что константа скорости реакции одинакова для каждой реакции. Интегрированием этого уравнения при начальных условиях $t = 0$, $c = c_0$ находим

$$(c_0 - c)/cc_0 = kt \qquad (90)$$

Обозначим долю функциональных групп, реагирующих за время t, через f, тогда

$$f = (c_0 - c)/c_0 \qquad (91)$$

Исключая из (90) и (91) величину c, получим

$$[1/(1 - f)] - 1 = c_0kt \qquad (92)$$

Таким образом, зависимость $1/(1-f)$ от t линейная. Во многих случаях это уравнение оправдывается и, как мы увидим ниже, оно оказывается справедливым и для процесса поликонденсации.

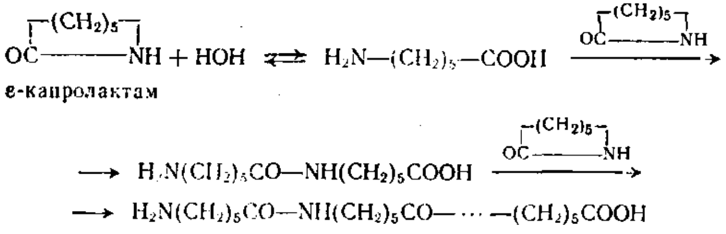
Поскольку процесс гомополимеризации для процессов рассматриваемого типа исключен, звенья диизоцианата и гликоля в макромолекуле чередуются совершенно регулярно. Прибавляя вещества, способные реагировать с концевыми группами, можно прерывать рост цепи и тем самым регулировать молекулярную массу полимера.

§ 6. Полимеризация с раскрытием циклов

В результате раскрытия циклов могут быть получены линейные полимеры. Характерно, что при такой полимеризации не возникают новые типы связей. Например, связь —С—О—С—, существующая в окисях олефинов, сохраняется в линейном полимере; связь —CO—NH—, разрывающаяся при расщеплении кольца у капролактама, сохраняется как связь между мономерными остатками в линейном полимере. Если пренебречь концевыми звеньями, общее число химических связей при полимеризации не изменяется.

Путем полимеризации с раскрытием циклов осуществляется полимеризация окисей олефинов, ε-капролактама, ω-энантолактама, тетрагидрофурана, диоксана, триоксана, этиленамина и его производных, лактанов, пиридина, хинолина, циклических силоксанов и т. п. Полимеризация окисей олефинов протекает по ионному механизму.

Процесс полимеризации с раскрытием циклов может быть как ступенчатым, так и цепным. Ступенчатая полимеризация протекает главным образом в присутствии оснований. Полимеризация этиленоксида в присутствии диэтиленгликоля и натрия приводит к образованию живых полимеров. Цепная полимеризация с раскрытием циклов протекает в присутствии кислотных и основных катализаторов. Полимеризация некоторых гетероциклических соединений, например ε-капролактама, протекает по ступенчатому механизму под влиянием активаторов (вода, кислоты, основания и некоторые другие вещества). Концевые группы образующейся при этом макромолекулы представляют собой остатки молекул активатора. Так, полимеризация ε-капролактама в присутствии воды происходит следующим образом:



поли-ε-капроамид (капрон)

Присоединение активатора происходит только в первой стадии. Процесс характеризуется наличием периода индукции, который объясняется малой скоростью реакции гидролиза мономера. При использовании в качестве активатора солей аминов периода индукции не наблюдают. В присутствии сильнощелочных катализаторов — металлического натрия, гидрида, гидроксида или карбоната щелочного металла — реакция полимеризации ε-капролактама протекает с очень большой скоростью. В ходе полимеризации ε-капролактама наблюдается реакция обмена концевой карбоксильной группы одной макромолекулы с иминогруппой среднего звена другой, что существенно сказывается на распределении молекулярных масс.

Реакция полимеризации с раскрытием циклов окисей, олефинов может происходить и под действием некоторых твердых катализаторов по координационному типу.

Рассмотрим кинетику полимеризации с раскрытием циклов и распределение макромолекул по молекулярным массам, сделав ряд упрощающих предположений. Примем, что реакционная способность активатора и активных групп на конце растущей полимерной цепи любой длины по отношению к мономеру одинакова, что скорость присоединения мономера к растущей цепи прямо пропорциональна концентрациям мономера и растущих макромолекул, т. е. процесс протекает по уравнению второго порядка, и что реакция раскрытия цикла — односторонняя. Обозначая через [I] концентрацию инициатора, а через [M] и $[M_n]$ — соответственно концентрации мономера и полимера с числом звеньев равным n, легко составить систему дифференциальных уравнений, описывающих кинетику полимеризации:

$$\left.\begin{aligned} \partial[\mathrm{I}] &= -k[\mathrm{M}][\mathrm{I}] \\ \partial[\mathrm{M}_1]/\partial t &= k[\mathrm{M}][\mathrm{I}] - k[\mathrm{M}][\mathrm{M}_1] \\ &\dots\dots\dots \\ \partial[\mathrm{M}_n]/\partial t &= k[\mathrm{M}][\mathrm{M}_{n-1}] - k[\mathrm{M}][\mathrm{M}_n] \\ &\dots\dots\dots \end{aligned}\right\} \quad (93)$$

Скорость расходования мономера равна

$$\partial[\mathrm{M}]/\partial t = -k[\mathrm{M}]\sum_{n=1}^{\infty}[\mathrm{M}_n] \quad (94)$$

Если считать, что полное число цепей в системе в любой момент реакции постоянно и равно начальной концентрации инициатора, то

$$\sum_{n=1}^{\infty}[\mathrm{M}_n] = [\mathrm{I}]_0 \quad (95)$$

где $[\mathrm{I}]_0$ — начальная концентрация инициатора.

Подставляя (95) в (94), получим

$$\partial[\mathrm{M}]/\partial t = -k[\mathrm{M}]\sum_{n=1}^{\infty}[\mathrm{M}_n] = -k[\mathrm{M}][\mathrm{I}]_0 \quad (96)$$

Отсюда находим, что уменьшение концентрации мономера за время t равно

$$\Delta[M] = -k[I]_0 \int\limits_0^t [M]\,dt \qquad (97)$$

Пользуясь выражением (97), находим, что степень полимеризации

$$P = -\frac{\Delta[M]}{[I]_0} = k \int\limits_0^t [M]\,dt \qquad (98)$$

Из выражения (98) находим

$$dP = k[M]\,dt$$

Пользуясь (99), можно в выражении (93) заменить dt на $-dP/k[M]$. После такой замены система уравнения (93) примет вид

$$\left.\begin{aligned} &\partial[I]/\partial P = -[I] \\ &\partial[M_1]/\partial P = [I] + [M_1] \\ &\partial[M_2]/\partial P = [M_1] - [M_2] \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &\partial[M_n]/\partial P = [M_{n-1}] - [M_n] \end{aligned}\right\} \qquad (99)$$

Интегрирование первого уравнения системы с учетом того, что при $P = 0$, $[I] = [I]_0$, приводит к выражению

$$[I] = [I]_0 e^{-P} \qquad (100)$$

Интегрирование остальных уравнений проще выполнить, вводя в качестве переменной величину

$$\xi_n = [M_n]/[I] \qquad (101)$$

Тогда

$$\frac{\partial \xi_n}{\partial P} = \frac{\partial [M_n]}{\partial P}\frac{1}{[I]} - \frac{\partial [I]}{\partial P}\frac{[M_n]}{[I]^2} \qquad (102)$$

Подставляя в (102) значения производных и пользуясь (99), найдем

$$\frac{\partial \xi_n}{\partial P} = ([M_{n-1}] - [M_n])\frac{1}{[I]} + [I]\frac{[M_n]}{[I]^2} = \frac{[M_{n-1}]}{[I]} = \xi_{n-1} \qquad (103)$$

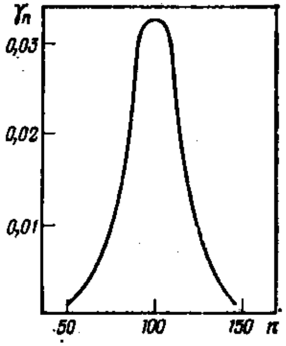
Подставляя соответствующие значения ∂P в систему уравнений (99), получим

$$\left.\begin{aligned} &\partial\xi_1/\partial P = 1 \\ &\partial\xi_2/\partial P = \xi_1 \\ &\ldots\ldots\ldots \\ &\partial\xi_n/\partial P = \xi_{n-1} \\ &\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \qquad (104)$$

Интегрирование этих уравнений с учетом начальных условий $P = 0$, $\xi = 0$ дает:

$$\begin{aligned} &\xi_1 = P \\ &\xi_2 = P^2/2 \\ &\ldots\ldots \\ &\xi_n = P_n/n! \end{aligned}$$

Рис. 132. Массовое распределение полимера, полученного полимеризацией с раскрытием цикла $P = 100$.



Подставляя в последнее выражение значение ξ_n из выражения (101) и учитывая (100), получим

$$[M_n] = [I]_0 \frac{P^n}{n!} e^{-P} \qquad (105)$$

Отсюда легко находим, что мольная доля молекул полимера с числом звеньев n равна

$$\omega_n = \frac{[M_n]}{[I]_0} = \frac{P^n}{n!} e^{-P} \qquad (106)$$

Массовая концентрация молекул, содержащих n звеньев мономера, будет равна:

$$g_n = [I]_0 \frac{P^n}{n!} e^{-P} (M_0 n - M_и) \qquad (107)$$

где $M_и$ и M_0 — молекулярные массы инициатора и одного звена цепи соответственно.

Полная массовая концентрация равна

$$g = \sum_{n=0}^{\infty} g_n = \sum_{n=0}^{\infty} [I]_0 \frac{P^n}{n!} e^{-P} (M_0 n - M_и) =$$

$$= [I]_0 e^{-P} M_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{P^n}{n!} n + [I]_0 e^{-P} M_и \sum_{n=0}^{\infty} \frac{P^n}{n!} = [I]_0 (M_0 P + M_и)\,^* \qquad (108)$$

Массовое распределение полимеров находим, деля (107) на (108)

$$\gamma_n = \frac{g_n}{g} = \frac{P^n}{n!} e^{-P} \frac{M_0 n - M_и}{M_0 P + M_и} \qquad (109),$$

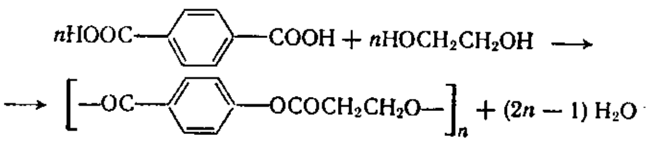
На рис. 132 изображена кривая массового распределения по пропорциональным массам числам звеньев для $P = 100$. Как видно, кривая лежит в довольно узком интервале значений n, т. е. при полимеризации с раскрытием циклов образуются почти монодисперсные полимеры. Однако необходимо помнить, что уравнения молекулярного и массового распределения получены нами при большом числе упрощающих предположений.

§ 7. Поликонденсация

Процессы получения полимеров методом поликонденсации широко распространены в технике. Этим методом получают полиэфиры, полиангидриды, полисульфиды, полиацетали, полиамиды, поли-

* Так как $\sum\limits_{n=0}^{\infty} \frac{P^n}{n!} = e^{-P}$, а $\sum\limits_{n=0}^{\infty} \frac{P^n}{n!} n = \sum\limits_{n=1}^{\infty} \frac{P^n}{n!} n = P \sum\limits_{n=1}^{\infty} \frac{P^{n-1}}{(n-1)!} = Pe^{-P}$

силоксаны. В природе с помощью поликонденсации образуются полипептиды, дезоксирибонуклеиновые кислоты и другие полимеры. Процесс синтеза полиэтилентерефталата (лавсана) может быть представлен следующей схемой:



При реакции образования полиэфира из гликоля и двухосновной кислоты скорость этерификации (скорость исчезновения карбоксильных групп) подчиняется уравнению реакции третьего порядка, т. е.

$$-\partial[COOH]/\partial t = k\,[COOH]^2[OH] \qquad (110)$$

Объясняется это тем, что реакция катализируется кислотами. Если специально не вводить в реакционную смесь кислоту, то сама двухосновная кислота играет роль катализатора.

Принимая концентрации карбоксильных и гидроксильных групп одинаковыми и равными c, выражение (110) можно переписать в виде

$$-\partial c/\partial t = kc^3 \qquad (111)$$

Интегрируя уравнение (111), получаем

$$2kt = (1/c^2) + \text{const} \qquad (112)$$

Обозначая долю функциональных групп, прореагировавших за время t, через f, имеем

$$f = (c_0 - c)/c_0 \qquad (113)$$

где c_0 — начальная концентрация функциональных групп.

Подставляя (113) в (112), получим

$$2c_0^2kt = \frac{1}{(1-f)^2} + \text{const} \qquad (114)$$

Это уравнение хорошо согласуется с экспериментальными данными в широких интервалах времени протекания реакции.

При использовании в качестве катализатора сильной кислоты уравнение скорости этерификации приобретает вид

$$-\partial[COOH]/\partial t = k'\,[COOH]\,[OH] \qquad (115)$$

или

$$-\partial c/\partial t = k'c^2 \qquad (116)$$

Это уравнение было рассмотрено в § 5 этой главы.

Поскольку каждая молекула мономера имеет две функциональные группы, начальная концентрация мономеров при условии, что мономеры, взяты в эквимолекулярных количествах, будет равна $(c_0 + c_0)/2 = c_0$. Число звеньев мономера во взятом объеме не изменяется в ходе поликонденсации, поэтому число звеньев мономера в единице объема также равно c_0. При поликонденсации

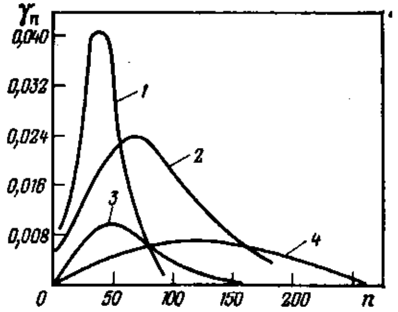


Рис. 133. Массовое распределение поликонденсационных полимеров при различных значениях f (по данным Флори):
1 — 10; 2 — 20; 3 — 50; 4 — 100.

мономер почти нацело исчезает уже в начале процесса, а в системе возникает полимер, молекулярная масса которого непрерывно возрастает. Каждая молекула полимера в рассматриваемом случае содержит две функциональные группы. Поэтому концентрация полимера в момент времени t будет равна $(c + c)/2 = c$. Среднее число звеньев мономера, приходящихся на одну молекулу полимера в данный момент времени t, будет равно средней степени поликонденсации в данный момент времени, $\bar{P}$:

$$\bar{P} = c_0/c \qquad (117)$$

Пользуясь выражением (113), находим

$$\bar{p} = 1/(1 - f) \qquad (118)$$

Каждая функциональная группа с одинаковой вероятностью f вступает в реакцию поликонденсации за время t и, следовательно, с вероятностью $1 - f$ сохраняется (не реагирует). Вероятность определяется как отношение числа функциональных групп данного вида, вступивших в реакцию за время t, к общему числу этих функциональных групп. Количественно эта вероятность определяется формулой (113).

Образование молекулы, содержащей n звеньев мономера, является сложным событием, заключающимся в том, что $n - 1$ функциональных групп данного вида вступает в реакцию поликонденсации, а одна функциональная группа на конце полимера сохраняется. Вероятность этого сложного события f_{M_n} равна произведению вероятностей:

$$f_{M_n} = f^{n-1}(1 - f) \qquad (119)$$

Величина f_{M_n} есть отношение числа молекул полимера, содержащих n звеньев, к общему числу молекул полимера, т. е. является мольной долей полимеров, состоящих из n звеньев. Если суммарная концентрация полимера равна c, то концентрация таких молекул будет

$$c_n = c\,f^{n-1}(1 - f) \qquad (120)$$

Массовая концентрация будет равна

$$g_n = cM_nf^{n-1}(1 - f) = cM_0f^{n-1}(1 - f) \qquad (121)$$

где M_0 — молекулярная масса звена.

Суммарная масса полимера равна $c_0 M_0/2$ (где $c_0/2$ — начальная концентрация мономера).

Массовая доля молекул полимера, состоящего из n-звеньев:

$$\gamma_n = \frac{g_n}{g} = \frac{2cnf^{n-1}(1-f)}{c_0} \quad (122)$$

Подставляя в (122) выражения (117) и (118), получим

$$\gamma_n = 2nf^{n-1}(1-f)^2 \quad (123)$$

Дифференцированием (123) по n и приравниванием производной нулю легко найти положение максимума на кривой распределения молекулярных масс:

$$N_{\text{макс}} = -1/\ln f \quad (124)$$

На рис. 133 показаны теоретические кривые массовых распределений поликонденсационных полимеров при различных значениях f.

Теоретические кривые из-за неучета деструктивных процессов и диспропорционирования не совпадают с экспериментально найденными. Экспериментальные кривые обычно указывают на небольшую полидисперсность поликонденсатов; максимумы на экспериментальных кривых выражены более резко.

В ходе процесса поликонденсации значения f растут, приближаясь к единице, т. е. изменяется молекулярно-массовое распределение. Когда в системе имеется избыток одного из мономеров, среднее число звеньев, входящих в состав полимерной цепи, падает. Если обозначить концентрации функциональных групп A и B в начале и к моменту времени t соответственно через c_{0A}, c_A и c_{0B}, и c_B, то количество прореагировавших функциональных групп A и B должны быть равны, т. е.

$$c_{0A} - c_A = c_{0B} - c_B \quad (125)$$

Процесс поликонденсации закончится, когда одна из функциональных групп полностью израсходуется. Если, например, $c_A = 0$, то из выражения (125) следует

$$c_B = c_{0B} - c_{0A} \quad (126)$$

Таким образом, согласно (117) предельная степень поликонденсации будет равна

$$\bar{P}_{\text{пред}} = \frac{c_{0A} + c_{0B}}{c_B} = \frac{c_{0A} + c_{0B}}{c_{0B} - c_{0A}} \quad (127)$$

Следовательно, если создать в системе заданный избыток одного мономера, по сравнению с другим (величину $c_{0B} - c_{0A}$), то этим самым можно регулировать среднее число звеньев мономера, входящих в состав полимера. Другим способом регулирования молекулярной массы поликонденсата является введение в систему веществ, которые реагируют с концевыми группами, в результате чего функциональные группы перестают существовать.

Рассмотренные реакции поликонденсации вследствие небольших скоростей протекания обычно проводят при повышенных температурах, 100 ÷ 300 °С. Однако существует и так называемая *низкотемпературная поликонденсация*, протекающая при комнатной температуре. Ее обычно проводят двумя способами: межфазным или в растворе. При межфазном способе два компонента с высокой реакционной способностью растворяют в двух несмешивающихся жидкостях. Реакция образования полимера происходит на границе раздела двух фаз. Одним из жидких растворителей часто бывает вода, вторым — органическое вещество (тетрахлорид углерода, метиленхлорид, ароматические или парафиновые углеводороды). Поликонденсацию в растворе проводят в одном растворителе, инертном к обоим исходным веществам. В раствор обычно добавляют акцептор выделяющегося побочного продукта реакции конденсации.

Низкотемпературная поликонденсация имеет ряд преимуществ перед высокотемпературной: высокие скорости, простоту аппаратурного оформления, малую чувствительность к примесям и неэквивалентному соотношению исходных компонентов. Недостатками ее являются образование в качестве побочных продуктов большого количества солей, необходимость регенерации и очистки больших количеств растворителей и выделение полимеров в виде порошка. Низкотемпературным методом можно получить почти все известные типы конденсационных полимеров и синтезировать полимеры, которые другими методами получить трудно или даже невозможно. Скорости реакций низкотемпературной конденсации иногда настолько велики, что их практически нельзя измерить. В гомогенной среде константы скоростей реакций хлорангидридов пространственно незатрудненных алифатических кислот с первичными диаминами лежат в пределах 10^2—10^6 л/(моль·с). Этим отчасти объясняется тот факт, что количественной теории низкотемпературной поликонденсации пока нет.

ГЛАВА XVII

ПРИМЕНЕНИЕ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

Известно, что молекулы, содержащие изотопные атомы, часто добавляют к реагирующим молекулам такого же строения для того, чтобы проследить превращение отдельных атомов в химическом процессе. Такой метод исследования химических процессов получил название *метода меченых атомов* (или метода *изотопных индикаторов*).

Меченые атомы открывают широкие возможности непосредственного изучения механизма химических реакций. В качестве меченых атомов могут быть применены как стабильные, так и

радиоактивные изотопы. Обычно в исследуемой молекуле метится, т. е. заменяется на соответствующий стабильный или радиоактивный изотоп, определенный атом, чье превращение в результате реакции интересует исследователя.

Методы обнаружения радиоактивных атомов в настоящее время хорошо разработаны и имеют очень высокую чувствительность. Так, с помощью счетчика Гейгера легко можно определить 10^{-16} г радиоактивного иода с периодом полураспада 8,0 дней.

Если излучение радиоактивного изотопа оказывает влияние на протекающие процессы или количественные различия в скоростях процессов с участием изотопных молекул велики, этот метод имеет ограничения. Правда, при исследовании большей части химических процессов с этими ограничениями можно не считаться.

Если у данного элемента нет радиоактивного атома, имеющего достаточно большой период полураспада, удобнее пользоваться стабильными изотопами. Их применяют также, когда возникает необходимость совсем исключить влияние излучений на протекающий процесс.

§ 1. Установление места разрыва связей в молекуле

Поляни и Сабо в 1934 г. впервые применили тяжелый кислород ^{18}O для выяснения места разрыва связей при реакции гидролиза эфиров. Возможны два пути протекания этого процесса:

$$\text{I.}\quad RCOOR' + HO^{*}H \rightleftharpoons RCOOH + H\overset{*}{O}R'$$

$$\text{II.}\quad RCOOR' + H\overset{*}{O}H \rightleftharpoons RCO\overset{*}{O}H + HOR'$$

Гидролиз эфиров проводили водой, содержащей ^{18}O, отмеченный на схемах звездочкой. Если реакция протекает по схеме I, то в результате реакции должен получиться спирт, содержащий тяжелый кислород; в случае протекания реакции по схеме II образующийся спирт не содержит тяжелого кислорода. Для опыта был взят уксусноамиловый эфир. Реакцию проводили в присутствии щелочи. Из отделенного от продуктов реакции спирта после гидрирования получили воду нормальной плотности. Таким образом, опыт показал, что реакция протекает по схеме II. Аналогичные результаты были получены при гидролизе монометилового эфира янтарной кислоты.

Изучение этерификации бензойной кислоты метиловым спиртом, содержащим тяжелый кислород, в кислой среде показало, что образующаяся при реакции вода не содержит изотопа ^{18}O. Поскольку экспериментально было установлено, что обмен кислорода бензойной кислоты идет медленно, можно принять следующую схему протекания реакции этерификации:

$$C_6H_5COOH + H^{18}OCH_3 \rightleftharpoons C_6H_5CO^{18}OCH_3 + H_2O$$

Было найдено, что эта реакция имеет первый порядок (так же, как и реакции изотопного обмена) относительно разности концентраций ^{18}O в реагентах. Скорость ее прямо пропорциональна концентрации водородных ионов.

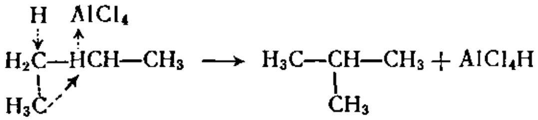
В зависимости от типа изучаемой реакции для выяснения характера разрываемых связей и перемещения атомов применяют различные изотопы. Так, чтобы выяснить из каких атомов углерода пропионовой кислоты образуется угольный ангидрид при окислении кислоты перманганатом в щелочной среде, был применен радиоактивный изотоп углерода ^{11}C. Реакция окисления пропионовой кислоты перманганатом приводит к образованию диоксида углерода и щавелевой кислоты и может проходить двумя путями:

$$\text{I.}\quad \overset{\beta}{C}H_3\overset{\alpha}{C}H_2\overset{\bullet}{C}OOH \longrightarrow \overset{\beta}{C}O_2 + HOO\overset{\alpha\,\bullet}{C}COOH$$

$$\text{II.}\quad \overset{\beta}{C}H_3\overset{\alpha}{C}H_2\overset{\bullet}{C}OOH \longrightarrow HOO\overset{\beta\,\alpha}{C}COOH + \overset{\bullet}{C}O_2$$

По первой реакции CO_2 образуется из β-атома углерода этильной группы, по второй — из углерода карбоксила. Оказалось, что реакция протекает по двум направлениям, но с разной скоростью: 75 % CO_2 образуется по первой реакции и 25 % — по второй. В зависимости от pH раствора удельные веса обеих реакций изменяются. Окисление хромовой смесью приводит к образованию 100 % CO_2 по второму пути.

Применение радиоактивного трития позволило разобраться в реакции изомеризации бутана в изобутан в присутствии комплекса треххлористого алюминия и хлористого водорода. Было высказано предположение, что процесс идет следующим путем:



Этот механизм удалось подтвердить применением катализатора, в котором атом водорода заменен на тритий T, поскольку под действием такого катализатора были получены

$$TH_2C{-}\underset{\displaystyle H_3C}{\underset{|}{HC}}{-}CH_3 + AlCl_4H$$

Применение изотопа углерода ^{13}C позволило обнаружить миграцию атомов внутри молекулы в присутствии некоторых катализаторов. Например, была показана миграция углерода в пропане в присутствии $AlBr_3$

$$^{13}CH_3{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}^{13}CH_2{-}CH_3$$

С помощью радиоактивного углерода было проверено предположение, что при синтезе высших углеводородов из CO и H_2 метан из газовой смеси в присутствии катализатора может непосредственно входить в состав углеводородов. После нескольких часов

циркуляции смеси, состоящей из 50 % меченного ^{14}C метана и 50 % смеси $CO + H_2$, над железным катализатором радиоактивность метана практически не изменилась, а активность CO_2, полученного сжиганием продуктов синтеза, была незначительной. Это означает, что метан практически не переходит в углеводороды.

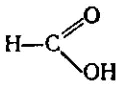
Для проверки предположения, что синтез углеводородов из CO и H_2 идет через попеременное образование и восстановление карбида металла, в железный катализатор вводили значительное количество радиоактивного карбида железа. Опыт показал, что не более 10 % всего продукта синтеза образуется через карбид (Эммет).

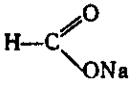
Реакция ионного обмена, как было показано Лонгом, может быть использована для изучения структуры комплексных соединений. Ионный обмен может указывать на характер связи в комплексных соединениях. Так, исследуя обмен трехвалентных металлов с комплексными соединениями щавелевой кислоты, имеющими общую структуру $Э_3M(C_2O_4)_3$ (Э — щелочной металл, M — трехвалентный металл), можно установить характер связи трехвалентного металла с ионом щавелевой кислоты. Эта связь может быть или ковалентной, или ионной. Если связь ионная, то происходит обмен меченых ионов щавелевой кислоты, находящихся в растворе, с ионом щавелевой кислоты, который входит в состав комплексной соли. В случае ковалентной связи обмен не наблюдается. Обычно меченый оксалат-ион содержит радиоактивный углерод ^{14}C. Если, например, в качестве комплексных соединений взять $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ и $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ и исследовать их способность к обмену оксалат-ионами с оксалатом калия $K_2\overset{*}{C}_2O_4$, меченным по углероду, то оказывается, что оксалат-ион комплексного соединения, содержащего железо, обменивается легко, тогда как обмен оксалат-иона комплексного соединения, содержащего хром, при комнатной температуре протекает очень медленно. Таким образом доказывается ионная природа связи в первом случае и ковалентная во втором. Такие же исследования обмена оксалат-иона между щавелевой кислотой и триоксалаткомплексами кобальта и алюминия показали, что связи в комплексах кобальта ковалентные, а в комплексах алюминия — ионные.

§ 2. Реакции изотопного обмена

Прежде чем применять меченые атомы для изучения отдельных реакций, необходимо выяснить, не идут ли с участием этих атомов простые обменные реакции, которые могут исказить результаты. С этой целью изучено большое число обменных реакций как для неорганических, так и для органических веществ и накоплен огромный экспериментальный материал. Остановимся кратко только на обменных реакциях водорода и кислорода и на общем уравнении кинетики реакции изотопного обмена.

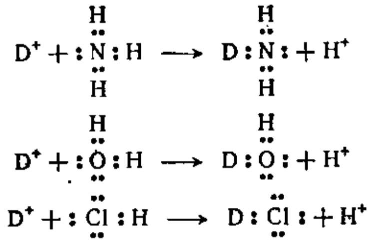
Атомы водорода различных соединений легко обмениваются с атомами дейтерия тяжелой воды. При этом атомы водорода, занимающие разное положение в молекуле соединения, обмениваются на дейтерий с различной скоростью. Так, было установлено, что в соединениях, где атомы водорода связаны с галогеном, серой, кислородом, селеном, теллуром, фосфором, азотом обмен идет быстро. Водород, связанный с углеродом, или не обменивается совсем, или обменивается с небольшой скоростью. Например, в муравьиной кислоте (а)

 (а)

 (б)

атом водорода карбоксильной группы обменивается с очень большой скоростью, а атом водорода, связанный с углеродным атомом, обменивается с ничтожно малой скоростью. Если водород карбоксильной группы заменить на металл, то в полученном соединении (б) обмен водорода, связанного с углеродом, идет также с очень малой скоростью.

Как показывает опыт, быстрый обмен водородов наблюдается только в тех соединениях, у которых имеются в молекуле свободные электронные пары. Изотопный обмен в аммиаке, воде и хлористом водороде можно представить следующими схемами:



т. е. ион дейтерия присоединяется к свободной электронной паре и одновременно или вслед за этим отщепляется ион водорода от другой электронной пары. Этот процесс не связан с преодолением сколько-нибудь значительного потенциального барьера, поэтому может протекать быстро и при невысоких температурах. В тех случаях, когда обмен водородных атомов должен быть связан с разрывом связей, как, например, обмен атомов водорода, связанных с углеродным атомом, процесс характеризуется значительной энергией активации. С достаточной скоростью он протекает при повышенных температурах или, если температуры не высоки, в присутствии катализаторов.

Изучение реакции обмена атомов кислорода неорганических солей дает ценные сведения об относительной прочности связи атомов кислорода с неметаллическими атомами аниона. Обмен атомов кислорода обычно изучают на примере обмена между анионом и водой, содержащей ^{18}O. Опыт показывает, что быстро идет обмен в угольной, борной и серной кислотах, в нейтральных растворах молибдатов (MoO_4^{2-}), вольфраматов (WO_4^{2-}), арсенитов

(AsO_2^-), арсенатов ($HAsO_4^{2-}$), хроматов (CrO_4^{2-}), бихроматов ($Cr_2O_7^{2-}$), метаборатов (BO_2^-), пироборатов ($B_4O_7^{2-}$), тиосульфатов ($S_2O_3^{2-}$), метабисульфатов ($S_2O_5^{2-}$), селенитов (SeO_3^{2-}); медленнее идет обмен в растворах карбонатов (CO_3^{2-}), бикарбонатов (HCO_3^-), броматов (BrO_3^-), иодатов (IO_3^-), силикатов (SiO_3^{2-}) и практически не идет в растворах нитратов (NO_3^-), нитритов (NO_2^-), хлоратов (ClO_3^-), перхлоратов (ClO_4^-), сульфатов (SO_4^{2-}), селенатов (SeO_4^{2-}), фосфатов (PO_4^{3-}, HPO_4^{2-} и $H_2PO_4^-$).

Скорость реакции обмена во многих случаях сильно зависит от pH среды. Щелочи ускоряют обмен в бихроматах, хлоратах, иодатах, но сильно тормозят обмен в хроматах, нитратах, сульфитах и тиосульфатах. В кислой среде ускорение реакции обмена наблюдается у хроматов, хлоратов, нитратов. Для органических кислотных соединений установлено, что скорость обмена кислорода карбонильной и карбоксильной групп зависит от кислотности среды. Интересно, что с увеличением силы кислоты обмен облегчается. Это можно видеть на примере уксусной, монохлор- и трихлоруксусной кислот. Скорость обмена растет при переходе от уксусной к монохлоруксусной и к трихлоруксусной кислоте. Спиртовые и фенильные гидроксильные группы обычно не подвергаются обмену, но у третичного спирта трианизолкарбинола можно обнаружить обмен, катализируемый кислотами. В сахарах обменивается только один атом кислорода.

В тех случаях, когда обмен легко совершается при низких температурах, т. е. когда не требуется затраты энергии на разрыв прочных связей, процесс обмена идет через промежуточные вещества, легко реагирующие с водой. Например, тот факт, что обмен не идет в растворах солей сильных кислот и сравнительно легко идет в растворах тех слабых кислот, которые образуют обратимые окислительно-восстановительные системы, подтверждает предположение, что обмен идет за счет установленных гидролитических равновесий. Так, обмен в бихроматах и пироборатах можно объяснить возможностью следующих реакций:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$
$$B_4O_7^{2-} + 5H_2O \rightleftharpoons 4BO_3^{3-} + 10H^+$$

У органических кислот обмен идет, по-видимому, по механизму реакции этерификации

$$RCOOH + H^{18}OH \rightleftharpoons RCO^{18}OH + HOH$$

Обмен изотопными атомами углерода, азота, серы, галогенов, фосфора, мышьяка, сурьмы, марганца и других изучен в большом числе работ. На этих реакциях мы останавливаться не будем.

Скорость реакции изотопного обмена

$$AX + BX^* \rightleftharpoons AX^* + BX$$

подчиняется уравнению бимолекулярной химической реакции

$$dx/dt = k'(a - x)\,y - k''(b - y)\,x \quad (1)$$

где a и b — числа молей веществ AX и BX соответственно; x и y — числа молей изотопных разновидностей AX^* и BX^*.

Отношение

$$k'/k'' = \alpha \quad (2)$$

где α — однократный коэффициент разделения для этой реакции, равный константе равновесия.

Общее содержание изотопных молекул в данной системе r есть величина постоянная

$$x + y = r \quad (3)$$

Если принять, что в большинстве случаев $\alpha = 1$, т. е. $k' = k''$ то, раскрывая скобки в уравнении (1), получим

$$dx/dt = k'[ar - (a + b)\,x] \quad (4)$$

Это уравнение легко интегрируется, так как сводится к элементарному интегралу. После интегрирования получаем

$$-\ln[ar - x(a + b)] = k'(a + b)\,t + \text{const} \quad (5)$$

Значение константы интегрирования находим из начальных условий, когда $t = 0$, $x = 0$; подставляя эти значения переменных в уравнение (5), получим

$$\text{const} = -\ln ar \quad (6)$$

Подставляя (6) в (5), получаем

$$\ln \frac{ar}{ar + (a + b)\,x} = k'(a + b)\,t \quad (7)$$

или

$$-\ln\left[1 - \frac{(a + b)\,x}{ar}\right] = k'(a + b)\,t \quad (8)$$

Произведение ar можно выразить через число молей веществ AX и BX и предельное содержание x_∞ молекул AX^* в смеси после достижения ею равновесного состояния. При достижении равновесия производная dx/dt обращается в нуль

$$dx/dt = 0 \quad (9)$$

и соответственно правая часть выражения (4) тоже обращается в нуль

$$ar - (a + b)\,x_\infty = 0 \quad (10)$$

откуда

$$ar = (a + b)\,x_\infty \quad (11)$$

Подставляя (11) в (8), получаем окончательное уравнение

$$-\ln\left(1 - \frac{x}{x_\infty}\right) = k'(a + b)\,t \quad (12)$$

или, обозначая

$$k'(a + b) = k \quad (13)$$

получим

$$-\ln\left(1 - \frac{x}{x_\infty}\right) = kt \quad (14)$$

Это уравнение по внешнему виду похоже на уравнение для обратимой реакции первого порядка, несмотря на то что реакция на самом деле протекает как бимолекулярная. Таким образом, рассматривая зависимость величины x от t, нельзя в случае реакций изотопного обмена делать вывод о порядке реакции. Чтобы установить порядок реакции для такого типа процессов, необходимо устанавливать зависимость константы k от концентрации обменивающихся молекул.

§ 3. Исследование кинетики химических процессов с помощью меченых атомов

Применение изотопов для исследования кинетики химических реакций позволяет определить скорости образования и расходования промежуточных продуктов, установить последовательность образования промежуточных веществ, найти вещества, образующиеся параллельно из одного и того же исходного, а также выяснить, какие связи разрываются в процессе реакции. Причем для правильного решения необходимо располагать сведениями о протекающих в системе обменных реакциях.

Меченые атомы делают возможным определение констант скоростей реакций при равновесии. Обычно константы скорости определяли в условиях, далеких от равновесия, и никаких данных о том, что кинетика реакции не изменяется при приближении к равновесию, до сего времени не было. И только в настоящее время метод меченых атомов дал возможность выяснить кинетику прямой и обратной реакций в условиях равновесия. Правда, в этой области пока еще сделано очень мало. Вильсон и Диккенсон определяли скорость прямой и обратной реакций при равновесии в системе

$$H_3\overset{*}{A}sO_3 + I_3^- + H_2O \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H_3\overset{*}{A}sO_4 + 3I^- + 2H^+$$

В качестве меченого атома они использовали ^{76}AS с периодом полураспада 26,8 ч. Раствор арсенита готовили растворением активной AsO_3 в щелочи. Изучаемые растворы получали из смеси арсенита, мышьяковой кислоты (которая не содержала радиоактивного мышьяка), соляной кислоты и иодида калия. Степень обмена за данный промежуток времени определяли после «замораживания» реакции добавлением воды и избытка аммиака к пробе, отобранной из системы. Арсенат-ион осаждали в виде арсената магний-аммония, который затем прокаливали. Радиоактивность полученного порошка определяли с помощью электроскопа. Специальными опытами было показано, что прямого обмена между As^{III} и As^{V} в условиях реакции не происходит. Из скоростей обмена, измеренных при различных концентрациях реагирующих веществ в условиях равновесия с использованием зависимости скорости от концентрации, которая найдена для реакции восстановления мышьяковой кислоты в условиях, далеких от равновесия, было

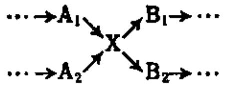
рассчитано значение константы скорости обратной реакции k_2. Эти значения вычисляли по уравнению

$$w_2 = k_2 [H_3AsO_4] [H^+] [I^-] \qquad (15)$$

где w_2 — скорость обратного процесса.

Полученные таким образом значения k_2 оказались достаточно постоянными (они лежали в пределах от 0,06 до 0,082), среднее значение k_2, равное 0,071 л²/(моль²·мин) при 25 °С, оказалось близким к значению 0,057 л²/(моль²·мин), которое было получено в условиях, далеких от равновесия. Энергия активации, определенная при равновесии и равная 59 кДж/моль, была близка к значению 60,7 кДж/моль, полученному в условиях, далеких от равновесия.

Применяя меченые атомы, можно в ряде случаев непосредственным опытом определить скорость образования и расходования любого промежуточного продукта, получающегося в сложной химической реакции, и тем самым судить о ее механизме. Рассмотренная ниже методика решения указанной задачи была предложена М. Б. Нейманом. Если в результате сложной химической реакции образуется промежуточный продукт X по схеме



то дифференциальное уравнение, характеризующее образование этого продукта, запишется следующим образом:

$$\partial [X]/\partial t = \sum k_i [A_i] - \sum k_i' [X] \qquad (16)$$

Обозначая

$$w = \sum k_i [A_i] \qquad (17)$$

$$k = \sum k_i' \qquad (18)$$

выражение (16) запишем в виде

$$\partial [X]/\partial t = w - k [X] \qquad (19)$$

Если в реагирующую систему, содержащую исходные вещества A_i, меченные радиоактивными атомами A_i^*, в какой-то момент времени ввести вещество X^*, меченное радиоактивными или стабильными изотопами, то с течением времени концентрация меченого вещества X^* будет изменяться вследствие образования из исходных веществ новых количеств вещества X^* с другим содержанием меченых атомов. Обозначим удельную активность вещества A_i через β. Так как изотопные эффекты обычно невелики, то можно считать, что изменение концентрации вещества X^* со временем подчиняется уравнению, аналогичному (19), с тем же самым значением коэффициента k_i, поэтому

$$\partial [X^*]/\partial t = w^* - k [X^*] \qquad (20)$$

Но относительное содержание радиоактивного изотопа характеризуется удельной активностью α, измеряемой в μ (Ки/моль).

Следовательно, эта величина может быть выражена следующим образом:

$$\alpha = [X^*]/[X] \tag{21}$$

По аналогии можно записать, что

$$\beta = w^*/w \tag{22}$$

Пользуясь (21) и (22), выражение (20) можно записать в виде

$$\partial [X^*]/\partial t = \beta w - k\alpha [X] \tag{23}$$

Дифференцируя выражение (21) по времени, находим

$$d\alpha/dt = \left(\frac{\partial [X^*]}{\partial t} - \alpha \frac{\partial [X]}{\partial t}\right) \Big/ [X] \tag{24}$$

Подставляя (19) и (23) в выражение (24), получим

$$d\alpha/dt = w(\beta - \alpha)/[X] \tag{25}$$

В частном случае, когда меченый продукт X* добавлен к системе нерадиоактивных реагирующих веществ, т. е. когда $\beta = 0$, последнее уравнение упрощается и принимает вид

$$d\alpha/dt = -\alpha w/[X] \tag{26}$$

или

$$d \ln \alpha/dt = -w/[X] \tag{27}$$

Выделяя вещество X в различные моменты времени после добавки X* и определяя его содержание и удельную активность, можно найти эмпирические зависимости количества этого вещества и его удельной активности от времени

$$[X] = f(t) \tag{28}$$

$$\alpha = \varphi(t) \tag{29}$$

С помощью найденных зависимостей можно определить производные

$$\partial [X]/\partial t = f'(t) \tag{30}$$

и

$$\partial \alpha/\partial t = \varphi'(t) \tag{31}$$

Из выражения (26) вытекает, что

$$w = F(t) = -\frac{[X]\, d\alpha/dt}{\alpha} \tag{32}$$

Подставляя в это выражение значения величин из (28), (29) и (31), получаем

$$w = F(t) = -f(t)\,\varphi'(t)/\varphi(t) \tag{33}$$

С помощью этого выражения можно вычислить значения w, соответствующие скорости образования вещества X. Зная эту величину, легко найти скорость расходования вещества X, определяющуюся величиной $k[X]$. Подставляя (33) и (30) в (19), получим

$$k[X] = -\frac{f(t)\,\varphi'(t)}{\varphi(t)} - f'(t) \tag{34}$$

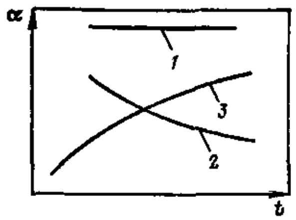


Рис. 134. Кривые изменения удельной активности вещества X* во времени:
1 — $d\alpha/dt = 0$; 2 — $d\alpha/dt < 0$; 3 — $d\alpha/dt > 0$.

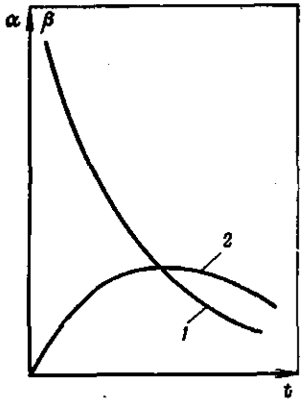


Рис. 135. Зависимость удельных активностей α и β от времени: 1 — $\beta = f(t)$; 2 — $\alpha = f(t)$.

На рис. 134 представлены кривые изменения удельной активности вещества X* во времени, найденные опытным путем. В случае, отвечающем кривой 1, $d\alpha/dt = 0$, следовательно, $\alpha = \text{const}$, тогда из формулы (26) вытекает, что $w = 0$, т. е. вещество X не образуется, а только расходуется. В более общем случае α падает со временем (кривая 2). Тогда скорость образования вещества X и его расходования рассчитывается по формулам (33) и (34). Если меченые атомы содержат вначале только вещества A_i, то α растет со временем (кривая 3).

Если концентрация промежуточного продукта X становится стационарной, то

$$\partial [X]/\partial t = 0 \tag{35}$$

и уравнение (19) преобразуется к виду

$$w = k[X] \tag{36}$$

Подставляя (36) в (25), получаем

$$d\alpha/dt = k(\beta - \alpha) \tag{37}$$

В этом случае анализ экспериментально полученных кривых зависимостей удельных активностей β и α от времени позволяет разобраться в том, какое вещество является предшественником вещества X. Если к реагирующей системе добавить начальный продукт X и меченый продукт A, который по предположению является предшественником продукта X, то по кривым зависимости величин β и α от времени можно проверить правильность предположения. Если вещество A действительно является предшественником вещества X, удельная активность продуктов A и X должна изменяться так, как это показано на рис. 135. Удельная активность β вещества A благодаря разбавлению неактивными продуктами, образующимися из исходных веществ, будет падать в соот-

ветствии с кривой *1*, уравнение которой легко найти рассмотренным выше приемом. Это уравнение имеет вид

$$d\beta/dt = \beta w_{A}/[A] \tag{38}$$

Удельная активность вещества X в момент добавления активного вещества A, очевидно, равна нулю ($\alpha = 0$). В остальное время изменение α во времени подчиняется уравнению (37). Пока $\beta > \alpha$, величина $d\alpha/dt > 0$, т. е. растет со временем, когда β становится равной α, $d\alpha/dt = 0$, т. е. кривая *2* проходит через максимум. При дальнейшем течении процесса $\beta < \alpha$ и $d\alpha/dt < 0$ кривая *2* начинает спадать. Если экспериментальные кривые зависимости β и α от времени соответствуют теоретическим кривым, то это подтверждает предположение, что вещество A является исходным веществом для вещества X.

Если для данной реакции наблюдается стационарное состояние, то с помощью только что рассмотренных кривых можно найти величину k и обратную ей величину τ — среднюю продолжительность жизни молекул вещества X. Расчет этих величин можно провести несколькими способами. Один из наиболее простых методов заключается в следующем: для данного момента времени вычисляют разность $(\beta - \alpha)$ по тангенсу угла наклона касательной — производную $d\alpha/dt$. Подставляя эти значения в уравнение (37), находим k или $\tau = 1/k$. Такого рода расчеты делают для ряда точек и затем определяют среднее значение k или τ.

Ту же самую задачу можно решить графическим интегрированием уравнения (37) или интегрированием уравнения (38), если опытно найдем закон изменения β со временем. Очень часто подходящей функцией, достаточно хорошо согласующейся с опытом, является функция

$$\beta = Ae^{-k_1 t} \tag{39}$$

Указанный метод был применен М. Б. Нейманом и А. Ф. Луковниковым для выяснения возможности образования CO_2 из CO при холоднопламенном окислении бутана. Было показано, что незначительные количества CO_2 в этой реакции образуются путем окисления CO.

Очевидно, что в принципе тем же методом могут быть решены рассмотренные вопросы и для реакций более сложного типа. Однако во всех случаях для правильного решения вопросов о механизмах реакций необходимо быть уверенным, что не происходит обменных реакций, которые сильно затрудняют и даже делают невозможной интерпретацию полученных результатов.

§ 4. Изотопные кинетические эффекты

Согласно формуле (34) гл. III, § 4

$$k = Pze^{-\Delta H/RT} \tag{40}$$

где P — энтропийный множитель; z — число столкновений; ΔH — теплота активации.

При замене в молекуле одного изотопа другим все величины, входящие в формулу (40), могут измениться в разных направлениях. Это сильно затрудняет предсказание изотопных эффектов в химической кинетике. Число соударений молекул с массами M_A и M_B, как мы видели в гл. III, пропорционально выражению $\sqrt{(M_A + M_B)/M_A M_B}$ и квадрату их диаметра, который для изотопов можно считать одинаковым.

Если A есть H_2 или D_2 а молекула B — тяжелая, то $M_A + M_B \approx \approx M_B$. При условии, что энтропийный множитель для рассматриваемых реакций одинаков, пользуясь (40), получим

$$\frac{k_H}{k_D} = 1{,}41 \exp\left(-\frac{\Delta H_H - \Delta H_D}{RT}\right) \tag{41}$$

где

$$1{,}41 = \sqrt{\frac{\mu_{D_2}}{\mu_{H_2}}} = \sqrt{2}$$

Если обе реагирующие молекулы тяжелые, изотопное замещение мало влияет на их массы. В этом случае $z/z^* \approx 1$, поэтому

$$\frac{k}{k^*} = \exp\left(-\frac{\Delta H - \Delta H^*}{RT}\right) \tag{42}$$

(Значком * отмечены величины, характеризующие молекулы, которые содержат тяжелый изотоп данного элемента).

Выражения (41) и (42) приблизительно справедливы и для реакций в растворах.

Теплота активации, как известно (см. гл. IV), равна разности энергетических уровней активированного комплекса и исходной системы. Различия в теплотах активации реакций, в которых участвуют изотопные разновидности молекул, зависят от различия нулевых энергий исходных молекул и от различия нулевых энергий активированных комплексов.

Пренебрегая ангармоничностью колебаний атомов в молекуле, можно принять, что колебательная энергия двухатомной молекулы (см. гл. II, § 6)

$$E_{кол} = h\omega_0 (n_v + {}^1/_2) \tag{43}$$

Отсюда легко определить так называемую нулевую энергию, т. е. колебательную энергию, которой молекула обладает при $T = 0$. При температуре абсолютного нуля $n_v = 0$ и нулевая энергия

$$E_0 = \frac{1}{2} h\omega_0 \tag{44}$$

Для гармонического вибратора

$$\omega_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \tag{45}$$

где κ — коэффициент, характеризующий силу связи, μ — приведенная масса молекулы.

Разность нулевых энергий изотопических молекул

$$\Delta E_0 = {}^1/_2 h\omega_0 - {}^1/_2 h\omega_0^* \quad (46)$$

Пользуясь (45), находим

$$\omega^* = \omega_0 \sqrt{\mu/\mu^*} \quad (47)$$

Подставляя (47) в (46), найдем

$$\Delta E_0 = {}^1/_2 h\omega_0 (1 - \rho) \quad (48)$$

или

$$\Delta E_0 = E_0 (1 - \rho) = 6{,}017\tilde{\omega}_0 (1 - \rho) \quad (49)$$

где $\rho = \sqrt{\mu/\mu^*}$; множитель 6,017 учитывает переход от частоты в c^{-1} к волновым числам в $см^{-1}$ и для E_0 переход от эргов к Дж/моль.

Рассмотрим в качестве примера реакции $H_2 + I_2$ и $D_2 + I_2$. Начальные энергетические уровни обеих систем различаются на величину $E_0 = 6{,}017\ \tilde{\omega}_0(1 - \rho)$. Волновое число основного колебательного состояния водорода $\tilde{\omega}_0 = 4405{,}3\ см^{-1}$. Подставляя это значение, а также значение $\rho = 0{,}71$, найдем, что $\Delta E_0 = 7{,}74$ кДж/моль.

Таким образом, у системы с тяжелым изотопом исходный энергетический уровень ниже, чем у системы с легким изотопом, так как при одинаковом строении молекул замена легкого изотопа на тяжелый уменьшает частоту колебаний. Для того чтобы перевести систему $D_2 + I_2$ на уровень активированного комплекса, нужно затратить больше энергии, чем для перевода системы $H_2 + I_2$, на величину (рис. 136)

$$\Delta E_0 = \Delta H_Д - \Delta H_H + \Delta E_0^{\neq} \quad (50)$$

где $\Delta E_0^{\neq}$ — разность энергий активированных комплексов, образованных легким и тяжелым водородом с иодом.

Замена легкого изотопа тяжелым понижает энергетический уровень активированного комплекса на величину $\Delta E_0^{\neq}$. Последняя не может быть найдена без знания строения активированного комплекса, а так как строение активированного комплекса обычно не известно, то можно только качественно утверждать, что $\Delta E_0^{\neq} < \Delta E_0$. Рассматривая более простые реакции, можно показать, что теория активированного комплекса дает близкие к опытным результаты. Например, для реакций рекомбинации атомов $H + H \rightarrow H_2$ и $D + D \rightarrow D_2$ (считая теплоту активации равной нулю) из выражения (41) находим: $k_H/k_D = 1{,}41$, а экспериментальное значение равно 1,35.

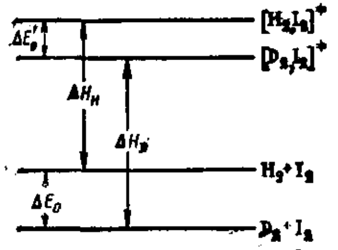


Рис. 136. Энергетические уровни для реакций $H_2 + I_2$ и $D_2 + I_2$.

Согласно теории переходного состояния [см. гл. IV, § 2), формула (29)]

$$k = \chi \frac{kT}{h} K^{\neq}$$

Для двух изотопов $\chi = \chi^*$ и, следовательно

$$k/k^* = K^{\neq}/K^{\neq *} \quad (51)$$

Пользуясь статистическими суммами, выражение (51) можно записать в виде

$$\frac{K^{\neq}}{K^{\neq *}} = \left(\frac{m^*}{m}\right)^{1/2} \frac{QQ^{\neq *}}{Q^* Q^{\neq}} \quad (52)$$

где индекс $\neq$ относится к активированному комплексу, * — ко второму изотопу; m^*, m — приведенные массы групп, колеблющихся вдоль разрываемой связи; Q, $Q^{\neq}$, Q^*, $Q^{\neq *}$ — соответствующие статистические суммы.

Отношение статистических сумм для сложных многоатомных молекул, которые отличаются каким-нибудь одним изотопическим атомом, находимое с использованием правила произведений частот Редлиха — Теллера, имеет вид

$$\frac{Q^*}{Q} = \left(\frac{s}{s^*}\right) \prod \left(\frac{v^*}{v} \frac{e^{-v^*/2}}{1 - e^{-v^*}} \frac{1 - e^{-v}}{e^{-v/2}}\right) \quad (53)$$

где s, s^* — числа симметрии изотопических молекул, $v = h\omega/kT = 1{,}438\tilde{\omega}/T$; v^* отличается от этого выражения только звездочкой у ω.

Статистические суммы не содержат в качестве множителей $Q_{эл}$ и $Q_{яд}$, так как первые для изотопов практически одинаковы, а вторые сокращаются в общем выражении для константы равновесия.

Аналогичное выражение можно записать и для отношения $Q^{*\neq}/Q^{\neq}$. Выражение (53), как показывают расчеты, применимо и к двухатомным молекулам.

Подставляя (53) в (52), а затем в (51) и принимая, что разности типа $1 - \exp(-v) \approx 1$, получим

$$\frac{k}{k^*} = \frac{s}{s^*} \frac{s^{\neq *}}{s^{\neq}} \left(\frac{m^*}{m}\right)^{1/2} \prod \left[\frac{v^* \exp(-v^*/2)}{v^{\neq} \exp(-v/2)}\right] \prod \frac{v^{\neq *} \exp(-v^{\neq *}/2)}{v^{\neq} \exp(-v^{\neq *}/2)} \quad (54)$$

Вычисления изотопных эффектов по этому уравнению требуют знания строения и частот активированного комплекса. Если допустить, что в активированном комплексе все первоначальные связи остаются неизменными кроме той, по которой происходит распад этого комплекса с образованием конечных продуктов реакции, то изотопное замещение не влияет на энергетическое состояние комплекса, т. е. $Q^{\neq} = Q^{\neq *}$.

В результате этого допущения формула (54) приводится к виду

$$\frac{k}{k^*} = \frac{s}{s^*} \left(\frac{m^*}{m}\right)^{1/2} \frac{v^*}{v} \exp\left(-\frac{v^* - v}{2}\right) \quad (55)$$

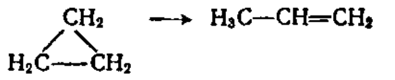
В этом случае всегда $k/k^* > 1$, т. е. *реакция с легким изотопом* идет быстрее, чем с тяжелым. Однако если активированный ком-

плекс существует с полностью разрушенной реакционной связью, то это равносильно тому, что $\Delta E_0^{\ddagger} = 0$, Тогда, так как теплота активации для легкого изотопа больше, чем для тяжелого [см. выражение (50)], $k/k^* < 1$. Если же $\Delta E_0 = 0$, что бывает, когда реагируют изотопические разновидности атомов, то, как мы видели выше, отношение k/k^* может быть больше единицы [см. выражение (41)]. Если $\Delta E_0 < \Delta E_0^{\ddagger}$, т. е. если в активированном комплексе связи более прочны, чем в исходных молекулах, также возможно, что $k/k^* < 1$.

Надо отметить, что при определении значения изотопного кинетического эффекта нельзя доводить процесс до полного завершения, поскольку после завершения реакции распределение изотопов определяется материальным балансом, из которого легко определить термодинамический однократный коэффициент разделения, не связанный с кинетикой реакции. Для определения кинетического изотопного эффекта реакцию со смесью изотопов надо довести до некоторой доли от состояния химического равновесия и тогда по изменению изотопного состава продукта или непрореагировавшего исходного вещества можно определить изотопный эффект.

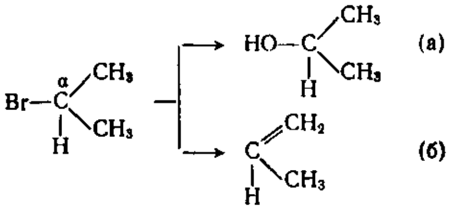
Экспериментальное определение кинетических изотопных эффектов позволяет выяснить механизм многих реакций. Рассмотрим это на нескольких примерах. Христиансен и Линдеман высказали гипотезу о механизме протекания мономолекулярных реакций (гл. V, § 3), согласно которой мономолекулярному распаду молекулы предшествует ее активация путем соударений с другими молекулами. При этом молекула может распасться или перейти в неактивную в результате потери энергии, а также в результате столкновений. Когда давление газа высоко, то соударения происходят часто, и наиболее медленной стадией будет стадия распада молекулы по уравнению первого порядка. При малых давлениях соударения редки, и скорость реакции определяется числом соударений. В этом случае скорость реакции подчиняется уравнению второго порядка.

Изучение кинетических изотопных эффектов для реакции изомеризации циклопропана

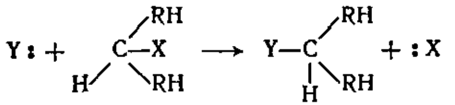


в смеси C_3H_6 и C_3T_6 при 500 °C показало, что при уменьшении давления от 93,3 до 0,4 кПа изотопный эффект $\varepsilon = k_H/(k_T - 1)$ уменьшается от 0,15 до 0. Таким образом, изотопный эффект проявляется только при высоких давлениях и, очевидно, вызван различными вероятностями разрыва связей С—Н и С—Т. При малых давлениях главную роль играет скорость процесса активации в результате соударений, поэтому изотопные эффекты отсутствуют. Эти опыты экспериментально подтвердили справедливость гипотезы Христиансена — Линдемана.

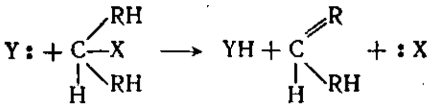
Исследование кинетического изотопного эффекта позволило разобраться в механизме реакции алкоголята натрия с изопропилбромидом. При действии алкоголята натрия на изопропилбромид идут две реакции: замещение Br на OH и реакция β-элиминации.



Ингольд предположил, что реакции, подобные (а) и (б), идут по двум независимым путям: прямое нуклеофильное замещение при α-атоме углерода (механизмы S_N2) и элиминация путем непосредственного отнятия протона:



(S_N2)



($E2$)

При замене атома H на D в метиле было найдено, что изотопный эффект отсутствует в реакции (а) и очень велик в реакции (б). Изотопный эффект связан с разной вероятностью разрыва связи С—Н и С—D. Таким образом были подтверждены механизмы реакций, предложенные Ингольдом.

Скорости реакций переноса протона сильно изменяются в присутствии кислот и оснований. Эти реакции, как было показано в разд. «Гомогенные каталитические реакции» главы XIII, могут протекать по различным механизмам. Изотопные кинетические эффекты, которые наблюдаются при замене водорода на дейтерий, позволяют установить механизмы протолитических реакций. Так, реакция RH→X в присутствии кислоты как катализатора может протекать в две стадии:

$$RH + HA \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} RH_2^+ + A^- \qquad (а)$$

$$RH_2^+ \xrightarrow{k_3} X \qquad (б)$$

Если измерения проводят в системе, находящейся далеко от равновесия, реакцию (а) можно считать односторонней.

Если $k_3 \gg k_2$, скорость процесса определяется скоростью первой реакции, т. е.

$$w = k\,[HA]\,[RH] = k'\,[RH] \qquad (56)$$

где $k' = k[HA]$ — константа скорости кажущейся мономолекулярной реакции, прямо пропорциональная концентрации катализатора.

Величина k' в ходе реакции остается постоянной, так как катализатор непрерывно регенерируется в стадии (б) и его концентрация не изменяется. Замена протия на дейтерий должна вести к уменьшению скорости реакции, так как вследствие меньшей нулевой энергии соединения дейтерия менее реакционноспособны, чем соединения протия, т. е. $k'_H/k'_D > 1$.

Если же $k_3 \ll k_2$, то большинство образовавшихся ионов RH_2^+ возвращается в исходное состояние RH, не успев превратиться в X. В этом случае для реакции (а) устанавливается химическое равновесие, которое существенно не нарушается стадией (б), так как она медленная, т. е.

$$w = k_3\left[RH_2^+\right] \qquad (57)$$

Концентрация RH_2^+ близка к равновесной и может быть найдена из константы равновесия для реакции (а)

$$K = [RH_2^+][A^-]/[RH][HA] \qquad (58)$$

Константа кислотности катализирующей кислоты

$$K_{HA} = [A^-][H_3O^+]/[HA] \qquad (59)$$

Из (58) и (59) имеем, что $[RH_2^+] = K/K_{HA}[H_3O^+][RH]$. Подставляя это значение в (57) — получаем

$$w = k_3\frac{K}{K_{HA}}[H_3O^+][RH] = k''[RH] \qquad (60)$$

где

$$k'' = \frac{k_3K}{K_{HA}}[H_3O^+]$$

Как видно, k'' пропорциональна концентрации водородных ионов. При замене водорода дейтерием значения k_3, как и k_1 в первом случае, уменьшаются, но отношение K/K_{HA} увеличивается, так как D_2O более слабое основание, чем H_2O. Поскольку константа диссоциации H_2O приблизительно в пять раз больше, чем константа диссоциации D_2O, а значение k_3, как показывает опыт, уменьшается лишь в $1{,}5 \div 4$ раза, второй эффект перекрывает первый. В результате соединение, содержащее дейтерий, реагирует быстрее, чем соединение, содержащее водород, т. е. в этом случае $k''_H/k''_D < 1$. Выражения (56) и (60) аналогичны, и можно записать

$$w = k[RH] \qquad (61)$$

Если $k_H/k_D > 1$, то реакция не проходит через равновесную стадию и катализируется любым веществом HA, способным передать протон реагирующей молекуле RH, следовательно, наблюдается общий кислотный катализ. Если же $k_H/k_D < 1$, то реакция проходит через промежуточную равновесную стадию (а) и катализируется свободными ионами H_3O^+, т. е. наблюдается специфический кислотный катализ, и k'' пропорциональна концентрации водородных ионов.

Таблица 45. Кинетические данные для реакции кислотного и основного катализа в H_2O и в D_2O

Реакция	t, °C	Катализатор	k_H/k_D
Кислотный катализ			
Инверсия тростникового сахара	25	H_3O^+	0,50
Мутаротация глюкозы	25	H_3O^+	1,37
	25	CH_3COOH	2,6
Бромирование ацетона	25	H_3O^+	0,5
	25	CH_3COOH	0,5
Гидролиз			
ацеталя	18	H_3O^+	0,38
этилортоформиата	18	H_3O^+	0,73
метилацетата	15	H_3O^+	0,63
этилацетата	15	H_3O^+	0,5
ацетамида	15	H_3O^+	0,45
	25	H_3O^+; 0,1н.	0,48
	25	H_3O^+; 4н	1,15
Разложение			
диазоуксусного эфира	0	H_3O^+	0,35
дитионовой кислоты	40	H_3O^+	0,40
Нейтрализация иона нитрометана	5	H_3O^+	1,0
Основной катализ			
Мутаротация глюкозы	25	H_2O	3,8
	25	CH_3COO^+	2,38
Бромирование			
ацетона	25	CH_3COO^-	1,1
ацетилацетона	25	H_2O	1,9
нитрометана	25	CH_3COO^-	1,15
Гидролиз			
монохлоруксусной кислоты	45	OH^-	0,8
этилацетата	15	OH^-	0,75
ацетонитрила	35	OH^-	0,8
ацетамида	25	OH^-	1,10
диацетонового спирта	15	OH^-	0,7
трифенилсилана	45	OH^-	0,8
Разложение нитрамида	25	H_2O	5,3
Нейтрализация			
нитроэтана	5	OH^-	0,72
2-нитропропана	5	OH^-	0,74

В табл. 45 приведены отношения k_H/k_D для кислотного и основного (о нем речь будет ниже) катализа в H_2O и D_2O.

Реакции, катализируемые основаниями В, также могут протекать в две стадии

$$RH + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} R^- + HB^+ \quad \text{(в)}$$

$$R^- \xrightarrow{k_3} X \quad \text{(г)}$$

где HB^+ — кислота, сопряженная основанию В.

Если $k_3 \gg k_2$ и промежуточное равновесие отсутствует

$$w = k_1 [B] [RH] = k' [RH] \quad (62)$$

и k' пропорциональна общей концентрации основания В, понимаемого в общем смысле. Следовательно, наблюдается общий основной катализ.

Если $k_3 \ll k_2$, то

$$w = k_3 [R^-] \quad (63)$$

Используя выражение для константы равновесия реакции (в), находим

$$[R^-] = K [RH] [B]/[HB^+] \quad (64)$$

Из рассмотрения кислотного равновесия для сопряженной основанию кислоты HB^+ получим

$$[HB^+] = [H_3O^+] [B]/K_{HB^+} \quad (65)$$

но

$$[H_3O^+] = K_{H_2O}/[OH^-] \quad (66)$$

где K_{H_2O} — ионное произведение воды.

Подставляя (66) в (65), а полученное выражение в (64) и затем в (63), *находим*

$$w = k [OH] [RH] = k'' [RH] \quad (67)$$

где

$$k = k_3 K K_{HB}/K_{H_2O}$$

Из выражения (67) видно, что k'' прямо пропорциональна концентрации ионов гидроксила. Таким образом, в этом случае наблюдается специфический основной катализ.

§ 5. Исследование поверхностей твердых тел и гетерогенных реакций

Радиоактивные индикаторы с успехом применяются для изучения кинетики обменных реакций в гетерогенных системах для исследования свойств и размера поверхности мелкокристаллических или пористых тел. Интересными реакциями, которые не могут быть изучены без применения меченых атомов, являются реакции осадков с ионами, находящимися в растворе, или реакции между твердыми телами (например, металлами) и ионами.

Паннет еще в 1922 г. предложил метод определения поверхности кристаллических порошков с помощью радиоактивных атомов. Осуществляя обмен меченых ионов свинца (ThB) с поверхностью кристаллического осадка сульфата свинца, можно определить количество ионов свинца, находящихся на поверхности кристаллов, а зная площадь, занимаемую одним ионом свинца, легко определить общую поверхность порошка. Площадь, занимаемую одним ионом вещества на поверхности, нетрудно вычислить из расстояний между ионами в кристаллической решетке твердого тела. Эта величина (l^2) получается из очевидного равенства:

$$l^2 = \left(\frac{M}{aN_A\rho}\right)^{2/3} \quad (68)$$

где M — мольная масса; a — число атомов в молекуле твердого тела; N_A — число Авогадро; ρ — плотность вещества.

Метод определения размера поверхности кристаллического порошка основан на следующем принципе. Порошок сульфата свинца взбалтывают с раствором, содержащим радиоактивный свинец, например, ThB. В результате обмена ионов устанавливается обменное равновесие с коэффициентом разделения, который можно принять с достаточной степенью точности равным единице. Следя за изменением активности раствора во времени при постоянном перемешивании, можно выяснить кинетику реакции обмена. Обычно, как уже было сказано, реакции изотопного обмена подчиняются уравнению первого порядка. Степень обмена x через время t после начала реакции обмена может быть найдена из очевидного соотношения

$$X = \frac{A_0 - A_t}{A_0 - A_\infty} \quad (69)$$

где A_0 — начальная удельная активность радиоактивного вещества; A_∞ — активность этого вещества после установления равновесия; A_t — активность через время t после начала реакции обмена.

Если в обменной реакции осадок — ион или твердое тело — ион принимают участие только те атомы осадка или твердого тела, которые находятся на поверхности, и если коэффициент разделения равен единице, то можно определить массу вещества, способного принять участие в обменной реакции, с помощью следующей пропорции

$$\frac{m_{пов}}{m_{раств}} = \frac{A_0 - A_\infty}{A_\infty} \quad (70)$$

где $m_{пов}$ — масса вещества, находящегося на поверхности твердого тела и способного принять участие в реакции обмена; $m_{раств}$ — масса этого вещества, находящегося в растворе.

Масса вещества, находящегося в растворе, может быть найдена обычным химическим анализом. Тогда из выражения (70) легко определить количество ионов, находящихся на поверхности (величину $m_{пов}N_A/A$ (где A — мольная масса иона), а зная их размеры, можно определить, как сказано выше, общую поверхность кристаллов.

Другим примером обменной реакции между осадком и ионом в растворе может явиться реакция между осадком хлоридом серебра и ионами серебра, к которым подмешан радиоактивный изотоп серебра ^{111}Ag, обозначенный Ag^*

$$AgCl + Ag^{*+} \rightleftharpoons {}^*AgCl + Ag^+$$

В некоторых случаях обмен оказывается возможным не только на поверхности твердого тела, но и в его объеме за счет диффузионного проникновения ионов из раствора. Такой процесс «самодиффузии» может привести к равномерному распределению радиоактивного вещества по всей системе твердое тело — жидкость, и, следовательно, рассмотренные расчеты будут уже неприменимы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Общие вопросы кинетики и катализа

Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. Пер. с англ./Под ред. проф. И. И. Иоффе. М., Химия, 1967. 328 с.

Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. Пер. с англ./Под ред. А. И. Ермакова. М., Мир, 1971. 592 с.

Бенсон С. Основы химической кинетики. Пер. с англ./Под ред. Н. М. Эмануэля. М., Мир, 1964. 603 с.

Бенсон С. Термохимическая кинетика. Пер. с англ./Под ред. Н. С. Ениколопяна. М., Мир, 1971. 308 с.

Вант-Гофф Я. Г. Очерки по химической динамике. Пер. с франц./Под ред. Н. Н. Семенова, М. А. Блох и Ю. Б. Харитона. Л., ОНТИ. Химтеорет, 1936. 178 с.

Вейлас С. Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов. Пер. с англ./Под ред. П. А. Семенова. М., Химия, 1967, 414 с.

Гиншельвуд Г. Н. Кинетика газовых реакций. Пер. с англ./Под ред. Н. Н. Семенова. М., Гостехтеоретиздат, 1933. 191 с.

Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. Пер. с англ./Под ред. А. А. Баландина и Н. Д. Соколова. М., Издатинлит, 1948. 583 с.

Гоникберг М. Г. Химическое равновесие и скорости реакций при высоких давлениях. М., Химия, 1969. 427 с.

Денбиг К. Г. Теория химических реакторов. Пер. с англ./Под ред. Н. М. Жаворонкова. М., Наука, 1968. 191 с.

Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М., Высшая школа, 1978, 367 с.

Еремин Е. Н. Основы химической кинетики. М., Высшая школа, 1976. 374 с.

Захарьевский М. С. Кинетика химических реакций. Л., Изд-во ЛГУ, 1963. 314 с.

Кассель Л. С. Кинетика гомогенных газовых реакций. Пер. с англ./Под ред. С. З. Рогинского. М., Химтеоретиздат, 1937. 314 с.

Контратьев В. Н. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958. 688 с.

Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Химические процессы в газах. М., Наука, 1981. 262 с.

Крамерс Х., Вестертерп К. Химические реакторы. Расчет и управление ими. Пер. с англ./Под ред. Г. М. Панченкова. М., Химия, 1967. 264 с.

Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. Пер. с англ./Под ред. М. Г. Слинько. М., Химия, 1969. 621 с.

Лейдлер К. Кинетика органических реакций. Пер. с англ. М., Мир, 1966. 148 с.

Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., Химия, 1970. 455 с.

Панченков Г. М. Расчет скоростей газовых химических реакций, протекающих в потоке. Гетерогенный катализ в химической промышленности. М., Госхимиздат. 1955, с. 291—317.

Писаренко В. Н., Погорелов А. Г. Планирование кинетических исследований. М., Наука, 1969. 176 с.

Прейер У. Свободные радикалы. Пер. с англ./Под ред. Л. Н. Никитенко. М., Атомиздат, 1970. 335 с.

Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции. М., Мир, 1975. 330 с.

Розовский А. Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. М., Наука, 1980. 324 с.

Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1967. 491 с.

Эвери Г. Основы кинетики и механизмы химических реакций. М., Мир, 1978. 214 с.

Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., Высшая школа, 1974. 400 с.

Юнгерс Т., Сажюс Л. Кинетические методы исследования химических процессов. Сокр. пер. с франц. Л., Химия, 1972. 422 с.

2. Реакции в растворах

Амис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. Пер. с англ./Под ред. М. И. Кабачника. М., Мир, 1968. 328 с.

Бреслоу Р. Механизмы органических реакций. Пер. с англ./Под ред. В. Н. Сеткиной. М., Мир, 1968. 279 с.

Жданов Ю. А. Теория строения органических соединений. М., Высшая школа, 1971. 288 с.

Мелвин-Хьюз Е. А Равновесие и кинетика реакций в растворах. М., Химия, 1975. 470 с.

Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. Пер. с англ./Под ред. Я. М. Варшавского. М., Химия, 1973. 319 с.

Терни Т. Механизмы реакций окисления — восстановления. Пер. с англ./Под ред. А. И. Бусева. М., Мир, 1968. 238 с.

Энтелис С. Г., Тигер Р. Н. Кинетика реакции в жидкой фазе. М., Химия, 1973. 316 с.

3. Цепные реакции

Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрыв в газах. Пер. с англ./Под ред. К. И. Щелкина и А. А. Борисова. М., Мир, 1968. 592 с.

Семенов Н. Н. Цепные реакции. Л., Госхимтехиздат, 1934. 555 с.

Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд. 2-е, М., изд-во АН СССР, 1958. 686 с.

4. Гетерогенные реакции

Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. М., Мир, 1969, 264 с.

Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М., Мир, 1972, 556 с.

Розовский А. Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. М., Наука, 1980. 324 с.

Розовский А. Я. Кинетика топохимических реакций. М., Химия, 1974, 224 с.

5. Фотохимия

Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. Пер. с англ./Под ред. Р. Ф. Васильева. М., Мир, 1968. 671 с.

Турро Н. Молекулярная фотохимия. Пер. с англ./Под ред. Р. Ф. Васильева. М., Мир, 1967. 328 с.

6. Химическое действие излучений большой энергии

Верещенский И. В., Пикаев А. К. Введение в радиационную химию. М., Изд. АН СССР, 1963. 407 с.

Панченков Г. М., Козлов Л. Л., Яковлев В. И. Применение излучений и атомной энергии к процессам переработки нефти. М., ВИНИТИ АН СССР, 1960. 74 с.
Пшежецкий С. Я. Механизм радиационно-химических реакций М., Химия, 1968. 368 с.
Спинкс Дж., Вудс Р. Введение в радиационную химию. Пер. с англ. М., Атомиздат, 1967. 408 с.
Своллоу А. Радиационная химия. Пер. с англ./Под ред. И. В. Верещинского. М, Атомиздат, 1976. 278 с.
Хенли Э., Джонсон Э. Радиационная химия М, Атомиздат. 1974, 415.

7. Плазмохимические реакции

Теоретическая и прикладная плазмохимия/Под ред. Л. С. Полака. М., Наука, 1975. 304 с.
Словецкий Д. И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М Наука, 1980. 310 с.
Плазмохимические реакции и процессы./Под ред. Л. С. Полака. М., Наука, 1977 316 с.
Полак Л. С. Неравновесная химическая кинетика и ее применение. М., Наука ·1979. 230 с.

8 Каталитические реакции

Теория активных центров в гетерогенном катализе

Ашмор П. Катализ и ингибирование химических реакций. Пер. с англ./Под ред. А. М. Рубинштейна. М., Мир, 1966. 507 с.
Баландин А. А. Мультиплетная теория катализа. В 3-х ч., М., изд-во МГУ, 1963—1970.
Баландин А. А. Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализа. М., Наука, 1968. 202 с.
Боресков Г. К. Катализ. В 2-х ч. Вып. 2. Труды института катализа СО АН СССР, Новосибирск, Наука. 267 с.
Бремен Г., Вендланд К.-П. — Введение в гетерогенный катализ. Пер. с нем./ /Под ред. В. М. Грязнова, М., Мир, 1981. 160 с.
Волькенштейн Ф. Ф. Физико-химич. поверхности полупроводников. М., Наука, 1973. 399 с.
Б. Гейтс, Дж. Кетцир, Г. Шуйт. — Химия каталитических процессов. Пер. с англ./Под ред. А. Ф. Платэ. М., Мир, 551 с.
Ерофеев Б. В., Тулупов В. А. Кинетика гомогенного катализа. Минск. Наука и техника, 1977. 318 с.
Жермен Ж. Гетерогенный катализ. Пер. с франц./Под ред. Ф. Ф. Волькенштейна. М., Издатинлит, 1961. 258 с.
Жермен Ж. Каталитические превращения углеводородов. Пер. с англ. М., Мир, 1972. 308 с.
Киперман С. Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М., Наука, 1964. 607 с.
Кинетика каталитических процессов./Под ред. Г. М. Панченкова. Труды МИНХиГП им. И. М. Губкина. Вып. 86. М., Химия, 1969. 215 с.
Кендлин Дж., Тейлор К., Томсон Д. Реакции координационных соединений переходных металлов. Пер. с англ./Под ред. А. Н. Ермакова. М., Мир, 1970. 392 с.
Киселев В. Ф., Крылов О. В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М., Наука, 1977. 255 с.
Кобозев Н. И. Адсорбционные катализаторы и теория активных центров. — Современные проблемы физической химии, т. III. М., изд-во МГУ, 1968, с. 3—60.
Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. Пер. с англ./Под ред. О. М. Полторака. М., Мир, 1969. 654 с.
Крылов О. В. Катализ неметаллами. Л., Химия, 1967. 240 с.
Моисеев И. И. Комплексы в жидкофазном окислении олефинов. М., Наука, 1970. 240 с.
Полторак О. М. Лекции по теории гетерогенного катализа. М., Изд-во МГУ, 1968. 155 с.
Ридил Э. Развитие представлений в области катализа. Пер. с англ. М., Мир, 1971. 251 с.
Рогинский С. З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М. — Л., Изд-во АН СССР. 1948. 643 с.
Сокольский Д. В., Друзь В. А. Введение в теорию гетерогенного катализа. М., Высшая школа, 1981. 215 с.
Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. Пер. с англ./Под ред. А. М. Рубинштейна. М., Мир, 1969. 452 с.
Фищер Э., Вернер Г. π-Комплексы металлов. Пер. с англ./Под ред. И. Ф. Луценко. М., Мир, 1968. 264 с.
Хенней Н. Химия твердого тела. Пер. с англ./Под ред. В. В. Болдырева. М., Мир, 1971. 223 с.
Экспериментальные методы исследования катализа./Под ред. Р. Андерсона. Пер. с англ./Под ред. А. М. Рубинштейна. М., Мир, 1972. 480 с.

9. Кинетика ферментативных реакций

Бернхард С. Структура и функции ферментов. Пер. с англ./Под ред. А. Е. Браунштейна. М., Мир, 1971. 334 с.
Березин И. В., Мартинек К. Основы физической химии ферментативного катализа. М., Высшая школа, 1977. 280 с.
Диксон М., Уэбб Э. Ферменты. Пер. с англ./Под ред. А. И. Опарина. М., Мир, 1966. 816 с.
Клесов А. А., Березин И. В. Ферментативный катализ. М., изд-во МГУ, 1980. 264 с.
Малер Г., Кордес Ю. Основы биологической химии. Пер. с англ./Под ред. В. А. Баева и Я. М. Варшавского. М., Мир, 1970. 567 с.
Николаев Л. А. Биокатализаторы и их модели. М., Высшая школа, 1968. 196 с.
Полторак О. М., Чухрай Е. С. Физико-химические основы ферментативного катализа. М., Высшая школа, 1971. 311 с.
Уэбб Л. Ингибиторы ферментов и метаболизма. Пер. с англ./Под ред. В. Я. Яковлева, М., Мир, 1966. 862 с.
Ферштт Э. Структура и механизм действия ферментов. М., Мир, 1980. 432 с.

10. Кинетика образования высокомолекулярных соединений

Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966. 300 с.
Бреслер Е. С., Брусалимский Б. Л. Физика и химия макромолекул. М. — Л., Наука, 1965. 509 с.
Катионная полимеризация. Под ред. П. Плеша. Пер. с англ./Под ред. С. С. Медведева, А. А. Арест-Якубовича. М., Мир, 1966. 584 с.
Хем Д. (составитель). Сополимеризация. Пер. с англ./Под ред. В. А. Кабанова. М., Химия, 1971. 616 с.
Шварц. Анионная полимеризация. Пер. с англ./Под ред. Н. О. Ениколопова. М., Мир, 1971. 669 с.
Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М., Высшая школа, 1971. 519 с.
Берлин Ал. Ал., Вольфсон С. А. Кинетический метод в синтезе полимеров, М., Химия, 1973. 344 с.

11. Применение меченых атомов в химической кинетике

Мелландер Л. Изотопные эффекты в скоростях реакций. Пер. с англ./Под ред. С. З. Рогинского. М., Мир, 1964. 190 с.
Нейман М. Б., Гал Д. Применение радиоактивных изотопов в химической кинетике. М., Наука, 1970. 239 с.
Озаки А. Изотопные исследования гетерогенного катализа. М., Атомиздат, 1979. 232с.
Рогинский С. З. Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. М., Изд-во АН СССР, 1956. 611 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Автоотравление 444
Адсорбционный(ые)
  потенциал 461
  слой 460—465
  центры 506, 507
Адсорбция
  активированная 421, 422
  активные центры 445—447, 506, 507
  ван-дер-ваальсова 493
  газа на поверхности 423—427, 452—458, 492—496
  в глобулах фермента 507
  действие яда 441—443
  линейная 424
  на переходных металлах 492—496
  на полупроводниках 499
  физическая 421
  химическая см. Хемосорбция
Активированный комплекс (переходное состояние) 135 сл.
  время жизни 139, 140
  — естественное 317
  момент инерции 145
  мостиковый 203
  степени свободы 137, 166
  объем 186—188
Активность
  катализаторов 444, 445, 482
  — общая 484
  — удельная 482, 484, 488, 519, 567
  радиоактивных изотопов 335
  ферментов 506—508, 519
  — молекулярная 519
Активные центры
  адсорбции и катализа 442 сл., 471, 487, 504, 506, 507
  функции распределения 453, 458
  в цепных реакциях 209, 210
Актор 204
Акцептор 204
Акцепторная связь 498
Акцепторные уровни 468
Аллостерическое присоединение 520
Амфипротные растворители 388
Ансамбль 480, 481
Апротонные растворители 387
Аррениуса промежуточное вещество 378
Атом(ы)
  возбуждение 91, 92, 359, 360
  радиоактивные 335, 352
  рекомбинация на поверхности 105, 106
  свободные 99, 100, 118—123, 210

Беккерель 335
Бирадикалы 100, 201
Боденштейна принцип стационарности 12, 103

Вакансии в кристалле 465
Вакер-процесс 412
Валентная зона 467
Вальденовское обращение 195
Вант-Гоффа промежуточное вещество 378
Вероятностный фактор см. Стерический множитель
Взрыв см. также Самовоспламенение
  тепловой 41—44
  цепной 230 сл.
Внешнедиффузионное торможение 292, 293
Внутридиффузионное торможение 295—297
Воспламенение см. Самовоспламенение
Время
  жизни активированного комплекса 139, 140
  — естественное 314
  — колебательно-возбужденной молекулы 102
  — фотовозбужденного состояния 317
  контакта 45
  полураспада 17, 20, 21

Газоразрядная плазма 353
Гамма (γ)-эквивалент 336
Гаммета
  кислотная функция 401—403
  правило 189
Гель-эффект 530
Генераторы плазмы 371
Гетерогенные системы 253
Гетеролитический распад 100
Гидратированный электрон 203
Гомолитический распад 100
Грамм-эквивалент радия 335
Грей 333

де Бройля соотношение 70
Десорбция 462, 463
Дефекты кристаллов 465—470
  радиационные 342
Дислокации 466, 469
Диссоциативный захват электрона 361
Диссоциация молекул
  под действием света (фотодиссоциация) 75 сл.
  в плазме 360—362
  на поверхности 97, 98
  сенсибилизированная 88
  теплота 98
  термическая 95—98
  фотохимическая 88

Диффузионная кинетика 290 сл.
  внешняя задача 290—293, 301, 302
  внутренняя задача 290, 291, 293—297, 302
  одномерная задача 291
Диффузионное торможение 281, 299—304
Диффузия
  длина пути 298
  кнудсеновская 298, 447
  коэффициент 291, 298, 447, 448
Диэлектрики 467
Диэлектрическая проницаемость 176
Длина
  ветви 218
  цепи 217
  — кинетическая 528
Доза излучения (поглощенная доза излучения) 333
  мощность 335
  средняя 333
  экспозиционная 334
Дозиметры 337, 338
Донорная связь 498
Донорные уровни 467

Закон(ы)
  Дальтона 440
  Кулона 68
  Ламберта — Бера 321
  распределения Максвелла — Больцмана 111
  — Пуассона 483
  Фика 291
  фотохимические 306
  Эйнштейна 306
Закрытые системы 255, 256
Запрещенная зона 467
Зельдовича кривая 299
Зона проводимости 467

Излучения большой энергии 325 сл.
  источники 326, 327
  химическое действие 325 сл., 340—342

Изобара адсорбции 421
Изоляторы 467
Изотерма(ы)
  адсорбции 443, 446, 462
  — на неоднородной поверхности 454—457
  отравления 442
  сорбции 464
  хемосорбции 464
Изотопы радиоактивные 335
Ингибирование ферментативных реакций 519—525
  конкурентное 521
  — частичное 522
  неконкурентное 523
  смешанное 524

Индуктор 204
Инициатор 525
Ионизация молекул
  ассоциативная 362, 363
  атомным и ионным ударом 95
  колонная 327
  пеннинговская 360
  в плазме 362, 363
  прямая 362
  электронным ударом 92
Ионная сила 181, 182
Ионный выход 331
Ионы
  в плазме 363, 364
  работа сближения 183
  реакции 182—185
  электростатическое взаимодействие 185

Кант полосы 64
Катализ 372 сл.
  активные центры 487, 488, 504
  гетерогенный 415 сл., 474 сл., 488 сл.
  гомогенный 374 сл.
  кислотами и основаниями 387—407
  кислотный 575
  комплексными соединениями переходных металлов 410—414
  на неоднородных поверхностях 458—460
  нуклеофильный 407—410
  общий кислотно-основной 389, 393—401
  — кислотный 391—393
  — основной 391—393
  основной 575
  отрицательный 372
  переходными металлами 489—493
  положительный 372
  роль дефектов 465—470
  сопряженный положительно-отрицательный 247
  специфический 389—391
  ферментативный 504 сл.
  электронные представления 488 сл.
  электрофильно-нуклеофильный 387
  электрофильный 389, 407—410
Катализатор(ы) 210, 372
  активность 444, 445, 482
  алфиновые 546
  алюмосиликатные 435, 436, 444
  нанесенные 418, 482
  оксидные 416, 549
  отравление 417, 441—444, 459, 460
  поверхность 444—447
  — активная 444, 445
  пористость 447, 448
  Ni-скелетный 443
  спекание 418, 469
  Циглера — Натта 414, 546, 547
Каталитические яды 417

Квазимолекула 103, 104
Квантовое число
вращательное 69
колебательное 81
Квантовый выход 307, 308 сл.
Кинетика
диффузионная см. Диффузионная кинетика
неравновесная 353 сл.
формальная 9 сл.
химическая 9
Кислота(ы)
по Бренстеду и Лоури 387, 388
по Льюису 388
каталитическое действие 387
сопряженная основанию 387
электропроводность 385, 387
Кластеры дефектов 285
«Клетка» 309
Комбинирующиеся колебательные уровни 101
Комплекс(ы)
внешнесферический 203
мостиковый 203
с переносом заряда (КПЗ) 496
переходных металлов 410
σ-Комплекс 198
η-Комплекс 198
Конверсия
безызлучательная 316
внутренняя 317
интеркомбинационная 318, 323
Константа
ангармоничности 71, 83
ассоциативной ионизации 363
диссоциативной рекомбинации 363
Михаэлиса 512, 523
равновесия 21
скорости 9, 10
— бимолекулярных реакций 19, 174, 179
— взаимодействия диполей 185
— — ионов 183
— влияние давления 186
— — температуры 37—40
— диффузии 292
— ионно-молекулярных реакций 367
— кажущаяся 425
— колебательной релаксации молекулы 369
— мономолекулярных реакций 14, 15, 52, 150, 171, 357
— необратимых реакций 14, 15, 19—21, 51, 52
— неравновесных процессов 356, 357
— обратимых реакций 23—25, 52, 53
— обрыва цепи 221
— параллельных реакций 26
— передачи протона 173
Константа
— перекрестного роста цепей 538
— плазмохимических реакций 356, 357
— последовательных реакций 29, 56
— расчет по числу столкновений 109 сл.
— реакций колебательно-возбужденных молекул 368
— — Меншуткина 176
— сополимеризации 536—539
— суммарная 357
— тримолекулярных реакций 162, 165, 168
— уровневая 357
— физический смысл 110
Тафта 192, 193
Константы ρ и σ 189, 190
Континуум 64
Контур радиационный 326
Концентрационное поле 253
Кофермент (специализированный субстрат) 509
Коэффициент
адсорбционный 424, 425, 429, 451
активности 180—182
диффузии 291, 298, 447, 448
— кнудсеновской 447
отравления 441
прохождения 140, 147, 148
температурный 97 сл.
— отрицательный 162
трансмиссионный 140, 147, 148
Крекинг углеводородов
каталитический 434 сл.
термический 224—229
Кривые
кинетические 16
молекулярно-массового распределения 532, 553, 555
отталкивания 77, 86, 97
потенциальные 66—70, 85, 86, 364
— типы 75—77, 361, 376
функции возбуждения 91
Кюри 335

Лапласа оператор 220
Лимитирующая стадия 255
Линейная потеря энергии (ЛПЭ) 329
Локальные уровни 467
β-Лучи 329
δ-Лучи 327
γ-Лучи 329, 330, 336, 339

Макрокинетика 256
Макрокинетический анализ 304
Математическое ожидание 243
Метод
изотопных индикаторов 557 сл.
импульсный 284

Метод
квазистационарных концентраций 237
меченых атомов 557 сл.
равнодоступной поверхности 293
Меченые атомы 557 сл.
Минор 32
Множитель предэкспоненциальный в уравнении Аррениуса 449—451
Множитель δ 165
Молекула(ы)
активная по Гиншельвуду 157
— по Касселю 157
— по Слетеру 158
взаимодействие в адсорбционном слое 460—465
возбуждение 359, 360
двухатомная 67 сл., 79 сл.
диссоциация см. Диссоциация молекул
ионизация см. Ионизация молекул
ионная 80
ковалентная 79
колебательно-возбужденная 359, 368
момент инерции 270
образование 89 сл., 101—106
распад 97
спектры см. Спектры молекул
средняя продолжительность жизни 17, 102
стабилизация 101—104
степени свободы 137
фотовозбуждение 316 сл.
электронно-возбужденная 317
энергия внутренняя 97
— вращательная 69, 96
— колебательная 71 сл., 82
— потенциальная 67, 68
Молекулярность 12
Морзе формула 68, 74, 75
Мультиплеты 471
Мутаротация 394

Накачка 356
Носители катализаторов 418
Нуклеофильные
растворители 196
реагенты 194

Область(и)
внешнедиффузионная 292, 302
внешнекинетическая 299
внутридиффузионная 296, 297
гетерогенного каталитического процесса 399—405
диффузионная 303
кинетическая 295
линейной адсорбции 424
макрокинетические 297—301
свободной миграции 479, 485
Обмен энергией при соударениях 89—94
Объем активации 186—188
Орбитали 318, 319
Основания 387
Открытые системы 255, 256
Отрицательные ионы в плазме 363, 364

Пекле критерий 438
Перекрывание ядер 281—283
Переходы
вращательные 64—66
излучательные 316
интеркомбинационные 92, 317
колебательные 64—66
электронные 64, 65, 75
— типы 319
Переходное состояние см. Активированный комплекс
Переходные металлы в катализе 489—496
магнитные и каталитические свойства 489—491
работа выхода электрона 491
Период
индукции 29, 233, 244, 245, 250, 251
полураспада 335
Плазма неравновесная
газоразрядная 353
методы получения и исследования 371, 372
низкотемпературная 353
химически активные частицы 358 сл.
Плазмохимия 353—372
Платиновая чернь 459, 460
Поверхность
катализатора см. Катализатор, поверхность
потенциальной энергии 135
раздела твердых фаз 281
твердых тел, методы определения 577
— — степень доступности 295
Поликонденсация 525, 553—557
низкотемпературная 557
степень 555, 556
Полимеризация 525
анионная (карбанионная) 540, 544—546
инициированная 526
ионная 540—546
ионно-координационная 546—549
катионная (карбониевая) 540, 543
миграционная 549
радикальная 214, 526—534
с раскрытием циклов 550—553
степень 528
ступенчатая 549
Полиприсоединение 549
Полупроводники 467, 468
каталитические свойства 492

Полупроводники
с примесной проводимостью 467
работа выхода электрона 492
с собственной проводимостью 468
n-типа 467
p-типа 468
электронные уровни, схема 498
Полярон 342
Порядок реакции 9, 11—13
дробный 425
кажущийся 425, 426
общий 12
определение 22, 34—37
элементарной 12
γ-Постоянная изотопа 336
Потенциал
ионизации молекул 93
появления ионов 93
электрохимический 491
Предиссоциация 83 сл., 361
индуцированная 88
Примесная проводимость 467
Принцип
геометрического соответствия 470—475
независимости реакций 23, 31
стационарности Боденштейна 103
Франка — Кондона 76
энергетического соответствия 475
Продукты деления ядер 326
Промоторы 417, 548
Простетические группы 508
Протофильный растворитель 387
Процесс(ы) см. также Реакции
активационный 418—421
вторичные 308, 338—340
каталазный 378, 382
квазиравновесный 12, 358
квазистатический 12
квазистационарный 255, 256, 260, 301
неадиабатические 147, 148
неравновесные 358
нестационарный 255, 256
первичные 308, 328—330
спонтанный 13
стационарный 255—257
при фотовозбуждении молекул 316—321
фотохимические, классификация 308
элементарные химические 11, 12, 63, 64
— адиабатические 138
Пуассона
закон распределения 483
интеграл 140
Путь реакции 136

Работа выхода электрона 491, 492
Равновесие
вековое 30
неустойчивое 42
переходное 30
устойчивое 41
Рад 333
Радиационная прививка 340
Радиационная химия 325 сл.
Радиационно-химический (энергетический) выход 328—331
Радикалы
гибель 219, 220
горячие 325
образование 225—228
реакционная способность 133, 134
свободные 99, 100, 199, 210, 246
Радиолиз 325
водных растворов 346—349
воды 343—346
отличие от фотохимического процесса 327, 328
Разреженные пламена 129
Разряд
высокочастотный 372
сверхвысокочастотный 371, 372
тлеющий 371
Ранг матрицы (базисный минор) 32
Распределение
максвелл-больцмановское 111
молекулярно-массовое 530, 532, 553
псевдомаксвелл-больцмановское 112
Пуассона 483
Распространение пламени 235
Растворение газа в жидкости 258—261
Растворители, классификация 196, 387
Растворы 170 сл.
Реактор
барботажный 261, 263—267
идеального вытеснения 58, 59, 256
— смешения 256, 266
проточный 290
Реакция(и) см. также Процессы
автокаталитические 374
активных частиц в плазме 365—369
атомов 118—123, 145, 146
— азота 128
— водорода и дейтерия 119—121
— кислорода 121—123
— получающихся при ядерных превращениях 349—352
— щелочных металлов 129—132
бимолекулярные 12, 18, 106 сл., 111—114, 117 сл., 129 сл., 195, 357
во внутридиффузионной области 297
второго порядка 17—20, 24, 25, 51—53, 154
с вырожденным разветвлением 212
газа с жидкостью 261—267
— с поверхностью твердого тела 284—289
— с твердым телом 268
гетерогенные 115—118, 253 сл.
— каталитические 290 сл., 418 сл., 422 сл., 429 сл.
— на полупроводниках 501—503
гетеролитические 100, 193, 194
гомогенные 44 сл., 115—117, 149, 367—369, 419
— каталитические 374—386
гомолитические 100, 193
деления ядер 217
диполей 185
в диффузных пламенах 132
зарождения цепи 209
изотопного обмена 560—564
ионов 181—185
ионно-молекулярные 182
— в плазме 365—367
каталитические см. Катализ
каталитического крекинга 434 сл.
с «ленгмюровской» кинетикой 296, 297, 301
локализация 256, 267
Меншуткина 114, 176—179
мономолекулярные в газовой фазе 12—14, 24, 149—156, 572
— в плазме 356
— в растворе 171
нейтральных активных частиц 367—369
необратимые 11, 13—22, 50—56
нуклеофильные 194—197
образования высокомолекулярных соединений см. Полимеризация, Сополимеризация
обратимые 11, 22—25, 52, 53
обрыва цепи 209
— диффузионного 219, 232
— квадратичного 221
— линейного 220
— перекрестного 538
окислительно-восстановительные см. Реакции передачи электрона
параллельные 26, 27
первого порядка 13—17, 22—24, 51, 52, 154
передачи протона 173
— цепи 528
— электрона 201—204
в плазме 353—355, 358, 365—371
в пламенах 129—132
на поверхности раздела твердых фаз 271—280
поверхностные 501
полимеризации см. Полимеризация
n-го порядка 20—22
последовательные 27—30, 53—56
в потоке 44 сл., 226—228, 432—440
путь 136
радикально-цепные 224 сл., 254
радикальные 118, 119, 123—128, 193
— в растворах 199—201
развития цепи 209
в разреженных пламенах 129
распада пероксида водорода 379—386
в растворах 170—207
растворения газа в жидкости 258—261
свободного гидроксила 123—125
сенсибилизированные 313
сложные 31—34
сополимеризации см. Сополимеризация
сопряженные 204—208
в статических условиях 422 сл.
темновые 313, 314
тепловой эффект 136
термического крекинга 224—229
тримолекулярные 161—170
с участием твердых веществ 267—283
ферментативные 511 сл.
— двухсубстратные 514—519
— ингибирование 519—525
— односубстратные 511—514
фотохимические 306 сл.
цепные 208 сл.
— индуцированные 215
— неразветвленные 221—224
— разветвленные 211 сл., 230 сл.
электрофильные 197—199
S_N1 и S_N2 195
Регуляторы 528
Режим
идеального вытеснения 44 сл., 56 сл., 431 сл.
— — с продольным перемешиванием 437, 438
— перемешивания 44, 45, 59—63, 438—440
— смешения 262
квазистационарный 260
нестационарный 255
стационарный 255
Рекомбинация
атомов на поверхности 105, 106
тримолекулярная 162
Рентген 334
Рентгеновские лучи 330, 333

Самовоспламенение (воспламенение)
критические условия 42, 230
пределы 230—235, 242—244, 251
Самодиффузия 578
Самоингибирование 524
Самоиндукция 205

Свободная валентность поверхности 497
π-Связь 498
ρ-Связь 498
Синглетное состояние 316
Скорость химических реакций 9—11, 254
влияние давления 154, 156—188
— ионной силы 180—182
— природы растворителя 176
— температуры 37 сл., 162, 324
истинная 10
константа см. Константа скорости
локальная 321, 322
полная 321, 322
расчет по числу столкновений 107
средняя 10, 321
температурный коэффициент 37
удельная 254, 259, 278—280, 283, 292
Сокатализатор 541
Солевые эффекты 405—407
Сольватированный электрон 204
Сополимеризация 525, 534—540
Сополимеры азеотропные 536
Сопряженные кислоты и основания 387
Соударения см. Столкновения
Спектры молекул 64—66
ионных 80
ковалентных 79
структура 75 сл.
Средняя продолжительность жизни радиоактивных атомов 335
Статические условия 13
Стационарное состояние 47, 255
время установления 58, 59, 256
Стерический (энтропийный) множитель 109, 114, 115, 143, 147, 173
Столкновения (соударения), см. также Удар
активные 106, 109, 113
двойные 104
продолжительность 101
средняя энергия 113
тройные 162, 164
Субстрат специализированный см. Кофермент

Температура воспламенения 42, 43
критическая 44
Температурный коэффициент скорости 37
Теория(и)
абсолютных скоростей реакций 148
адсорбционно-каталитических явлений на неоднородной поверхности 452—457
— — на однородной поверхности 451
Теория
активированного комплекса (переходного состояния) 134 сл.
— — основное уравнение 138—142
— — сравнение с теорией столкновений 145—147
активных ансамблей 478—488
— центров 441, 448, 449
Гиншельвуда 156, 157
зонная твердого тела 467
Касселя 157, 158
мономолекулярных реакций, ранние 152
мультиплетная 470—478
РРКМ 161
Слетера 158, 159
столкновений 106 сл.
Тейлора 448, 449
трех пределов самовоспламенения 246—253
цепных реакций 240
Теплота
адсорбции 98, 430, 446, 447, 452
— функции распределения 453
активации 115, 143
диссоциации адсорбированных молекул 99
реакции 136
термохимическая 42
Терм 84
Триплетное состояние 317
Туннельный эффект 86

Удар
второго рода 88, 94
двойной 109
неупругий 90
первого рода 91
тройной 101—104
упругий 89
электронный 90 сл.
Уравнение(я)
Аррениуса 38, 111, 430, 449
Бренстеда 400, 401
Бренстеда — Бьеррума 178
волновое 70
Гаммета 189, 191, 400
Ерофеева 276
изобары и изохоры 38, 144
Ленгмюра 178, 445, 451
линейно независимые 31, 32
материального баланса 31, 45
неразрывности 45
Праута и Томпкинса 276
Рогинского и Шульц 277, 278
сжимающейся сферы 278
Тафта 191
Уолла 535
Хагена — Пуазейля 448
химической динамики 45 сл., 415, 424
Уравнение
Шредингера 70—75

Уровни вибрационные (колебательные) 84

Фактор
вероятностный 143
диффузионного торможения 295—297
индукции 205
симметрии 159
энергетический 475—478
Фермент(ы) (энзим) 374, 504
активность 506—508, 519
активные центры 505—507
аллостерический 525
простетическая группа 508
роль ионов металлов 510
специфичность 505
структура 505
Ферментная единица 519
Ферми уровень 468, 492
Флуоресценция 316, 323
магнитное тушение 88
Фонон 465
Фосфоресценция 318, 323
Фотовозбуждение молекул 316 сл.
Фотодиссоциация 75 сл.
Фотолиз 309
Фотохимия 306 сл.
Френкеля дефекты 465
Функции возбуждения 92

Хемилюминесценция 129
Хеммонда постулат 148
Хемосорбция
активированная 421
механизмы 493
на переходных металлах 493
на полупроводниках 496—501
Химическая индукция 204, 205
Химическая система 255
Христиансена — Линдемана гипотеза 572

F-Центры 342, 466
Цепь(и)
взаимодействие 252
длина 209, 217
— кинетическая 528
живые 545
обрыв 215, 219—221
перенос 215
разветвление 211 сл.

α-Частицы 329

Шоттки дефекты 465
Шпур 327

Эйнштейн 307
Экситон 342, 465
Электрон
диссоциативный захват 361
работа выхода 491, 492
сольватированный см. Сольватированный электрон
σ-Электрон 318
Электронное возбуждение 90—94
Электронный удар 359 сл.
Электрофильные
растворители 196
реагенты 194
Энергия
активации 38—40, 56, 107, 136
— бимолекулярных реакций 111—114
— влияние сольватации 179
— гетерогенных каталитических реакций 419, 429, 430
— гомогенных некаталитических реакций 419
— истинная 136, 420, 430
— кажущаяся 420, 429
— каталитического процесса 376, 419, 429, 430
— классическая 136
— мономолекулярных реакций 155, 156
— при абсолютном нуле 137
— радикальных реакций 118, 119
— реакций в потоке 56, 57
— рекомбинации атомов водорода 106
— свободная 142, 143
— связь с предэкспоненциальным множителем 449—451
— тримолекулярных реакций 168, 169
— экспериментальная 143, 144
Гельмгольца 142
Гиббса 143
диссоциации 70, 78—83, 87
нулевая 136, 137, 569
отдачи 351
связи, расчет 94
сольватации 179
Энзимы см. Ферменты
Энтропийный множитель см. Стерический множитель
Энтропия активации 143
мономолекулярных реакций 159, 161
реакций в растворе 187, 188
— ионов 184
Эффект(ы)
заместителей в органических молекулах 188—193

Эффект(ы)
изотопные кинетические 568—576
индуктивный 188
индуктомерный 189
«клетки» 309
Комптона 330
кооперативный 525
мезомерный 189
солевые 182, 387, 405—407
туннельный 86
электромерный 188, 189

Эффектор 525

Ядра
отдачи 350
фаз твердого продукта 268, 269
— перекрывание 281—283
— рост 271
Ядрообразование
законы 270, 275
кинетика 269—271
потенциальные центры 272

Георгий Митрофанович Панченков
Владимир Петрович Лебедев

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Редактор Г. И. Белан

Художественный редактор К. К. Фёдоров

Технический редактор О. В. Тюрина

Корректор О. Е. Иваницкая

ИБ № 1611

Сдано в наб. 19.11.84. Подп. в печ. 06.03.85. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 3. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл.-печ. л. 37,0. Усл. кр.-отт. 37,0.

Уч.-изд. л. 42,73. Тираж 8000 экз. Заказ № 868.
Цена 1 р. 70 коп.

Изд. № 2941.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия»
107076, Москва, Стромынка, 21/2

Отпечатано с матриц Ленинградской типографии № 2 головного предприятия ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29, в Ленинградской типографии № 4 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 191126, Ленинград, Социалистическая ул., 14.

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» В 1986 ГОДУ
ПЛАНИРУЕТ ВЫПУСТИТЬ КНИГУ:

Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии

Под ред. Г. В. Лисичкина. — М., 1986. — 18 л., 3 р.

В книге описаны классификация, методы исследования и свойства химически модифицированных кремнеземов. Рассмотрены разнообразные методы модифицирования универсального минерального носителя — кремнезема. Подробно описано применение этих носителей в сорбции, катализе, хроматографии и в биологии.

Издание рассчитано на научных работников — специалистов по аналитической, физической, органической химии и катализу, и на инженеров-технологов неорганических производств, резиновой промышленности, нефтепереработчиков, специалистов радиохимической промышленности, биохимиков. Будет полезно преподавателям, аспирантам и студентам старших курсов.

Книгу можно заказать заранее, до выхода из печати, в книжных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»